



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ-
ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΤΣΑΛΙΜΗ

ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΧΡΗΣΕΙΣ, ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2024





ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΤΣΑΛΙΜΗ
Φοιτήτρια Τμήματος Γεωλογίας, ΑΕΜ: 6219

ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΧΡΗΣΕΙΣ, ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Κοιτασματολογίας-Οικονομικής Γεωλογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Νικόλαος Καντηράνης

© Παναγιώτα Τσαλίμη, 2024



Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

© Παναγιώτα Τσαλίμη, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Κοιτασματολογίας-Οικονομικής Γεωλογίας, 2024

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΧΡΗΣΕΙΣ, ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ – *Διπλωματική Εργασία*

© Panagiota Tsalimi, School of Geology, Dept. of Economic Geology, 2024

All rights reserved.

VERMICULITE: PROPERTIES, USES, DEPOSITS – *Bachelor Thesis*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: <https://en.wikipedia.org/wiki/Vermiculite>



ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ABSTRACT.....	8
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	10
1.1. Εισαγωγή.....	10
1.2. Χημεία και σύγκριση με τους σμεκτίτες.....	11
1.3. Έρευνα και αναφορά σε γνωστά κοιτάσματα.....	12
1.4. Χαρακτηριστικά εμπορεύσιμων κοιτασμάτων.....	14
1.5. Εξόρυξη και διαδικασίες εμπλουτισμού.....	14
1.6. Επεξεργασία.....	15
1.7. Χρήσεις.....	15
1.8. Προβλήματα και μελλοντικές προοπτικές ανάπτυξης του Βερμικουλίτη.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	18
2.1. Μεταμορφωμένοι Βερμικουλίτες.....	18
2.2. Μεταμορφωμένος Βερμικουλίτης σε αρχαία κεραμικά θραύσματα.....	18
2.3. Βερμικουλίτης χαμηλής φόρτισης.....	19
2.4. Σύγκριση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και περίθλασης ακτίνων Χ στην αναγνώριση του Βερμικουλίτη.....	20
2.5. Βαθμός διαστολής ορισμένων Βερμικουλιτών.....	20
2.6. Ο Βερμικουλίτης ως ενδιάμεσο ασταθές προϊόν των μαρμαρυγιών.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	22
3.1. Κοίτασμα Βερμικουλίτη στην περιοχή του Ασκού και χρήση του για τον καθαρισμό υδάτινων διαλυμάτων.....	22
3.2. Εμφάνισεις Βερμικουλίτη στην Βάβδο και στην Γερακινή της Δ. Χαλκιδικής.....	24
3.3. Κοιτάσματα Βερμικουλίτη στην Βαλκανική χερσόνησο και διαχωρισμός τους σύμφωνα με την Ivona (1974).....	25



3.4. Μετατροπή βιοτίτη σε βερμικουλίτη μέσα σε λαχάρ στο Monti Ernici, στην κεντρική Ιταλία.....	26
3.5. Σχηματισμός βερμικουλίτη από μετά-γάββρο στο Loire-Atlantique, στη Γαλλία.....	27
3.6. Εμφανίσεις βερμικουλίτη σε σερπεντινίτη και πηγματίτη στο Wiry, της κάτω Σιλεσίας, στη Πολωνία	28
3.7. Σχηματισμός βερμικουλίτη από φλογοπίτη και βιοτίτη σε υπερμαφικά και μαφικά πετρώματα, στη Κορέα	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	31
4.1. Συμπεράσματα.....	31
Βιβλιογραφία	33



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ

Παναγιώτα Τσαλίμη

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα δοθεί έμφαση στις ιδιότητες, στη χημεία, στις χρήσεις, στην προέλευση, στην εξόρυξη και στην επεξεργασία του βερμικουλίτη καθώς και στα διάφορα κοιτάσματα που έχουν εντοπιστεί σε αρκετές περιοχές του κόσμου. Ο βερμικουλίτης είναι ένα φυσικό ορυκτό, το οποίο είναι γνωστό για τις μοναδικές του ιδιότητες και αποτελείται κυρίως από πυρίτιο, μαγνήσιο, σίδηρο και αργίλιο. Η δυνατότητά του να διογκώνεται κατά τη θέρμανση, η χαμηλή πυκνότητά του και η ικανότητά του να απορροφά νερό, τον καθιστούν χρήσιμο υλικό σε πολλές βιομηχανίες. Αυτές οι ιδιότητες αποδίδονται στη στρωματοποιημένη δομή του ορυκτού και στην παρουσία μορίων νερού ενδιάμεσα στων στρώσεών του. Μάλιστα, γίνεται αναφορά τόσο σε μεταμορφωμένους και χαμηλής φόρτισης βερμικουλίτες, όσο και στους τρόπους με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί η αναγνώρισή του συγκεκριμένου βιομηχανικού ορυκτού. Η παγκόσμια αγορά βερμικουλίτη παρουσιάζει ανάπτυξη, λόγω της αυξανόμενης κατασκευαστικής δραστηριότητας και της αναζήτησης για βιώσιμα οικοδομικά υλικά αλλά και της αυξανόμενης ζήτησης στην κηπουρική και τη μόνωση. Είναι γνωστό ότι οι βιομηχανικές μονάδες που βρίσκονται κοντά σε πόλεις έχουν προκαλέσει αρκετά περιβαλλοντικά προβλήματα και τα βαρέα μέταλλα έχουν οδηγήσει στην ρύπανση των υδάτινων και εδαφικών περιβαλλόντων. Έτσι, η χρήση του βερμικουλίτη στον καθαρισμό των λυμάτων είναι σημαντική, αφού απορροφάει τα ιόντα των βαρέων μετάλλων.



ABSTRACT

VERMICULITE: PROPERTIES, USES, DEPOSITS

Panagiota Tsalimi

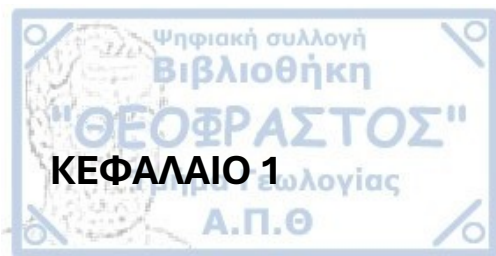
This diploma thesis focuses on the properties, chemistry, uses, origin, mining, and processing of vermiculite, as well as the various deposits that have been identified in different parts of the world. Vermiculite is a natural mineral, known for its unique properties, and is primarily composed of silicon, magnesium, iron, and aluminum. Its ability to expand when heated, its low density, and its capacity to absorb water make it a useful material in many industries. These properties are attributed to the layered structure of the mineral and the presence of water molecules between its layers. Certainly, there is reference to both metamorphic and low-charge vermiculites, as well as to the ways in which the identification of this specific industrial mineral can be carried out. The global vermiculite market is experiencing growth due to increasing construction activity and the search for sustainable building materials, but else rising demand in gardening and insulation. It is well known that industrial plants located near cities have caused several environmental problems, and heavy metals have led to the pollution of water and soil environments. Thus, the use of vermiculite in wastewater treatment is significant, as it can absorb heavy metal ions.



Το θέμα της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας μου ανατέθηκε από τον καθηγητή κ. Νικόλαο Καντηράνη του τμήματος Γεωλογίας και πιο συγκεκριμένα του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Σκοπός της πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη του Βερμικουλίτη, ενός βιομηχανικού ορυκτού με ποικίλες εφαρμογές στην παγκόσμια αγορά αλλά και των μελλοντικών προοπτικών του σε έναν ταχέως εξελισσόμενο κόσμο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Ν. Καντηράνη, που ήταν ο επιβλέπων της πτυχιακής μου εργασίας, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, όπως και για την στήριξή του κατά την συγγραφή αυτής της εργασίας.



ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ

1.1. Εισαγωγή

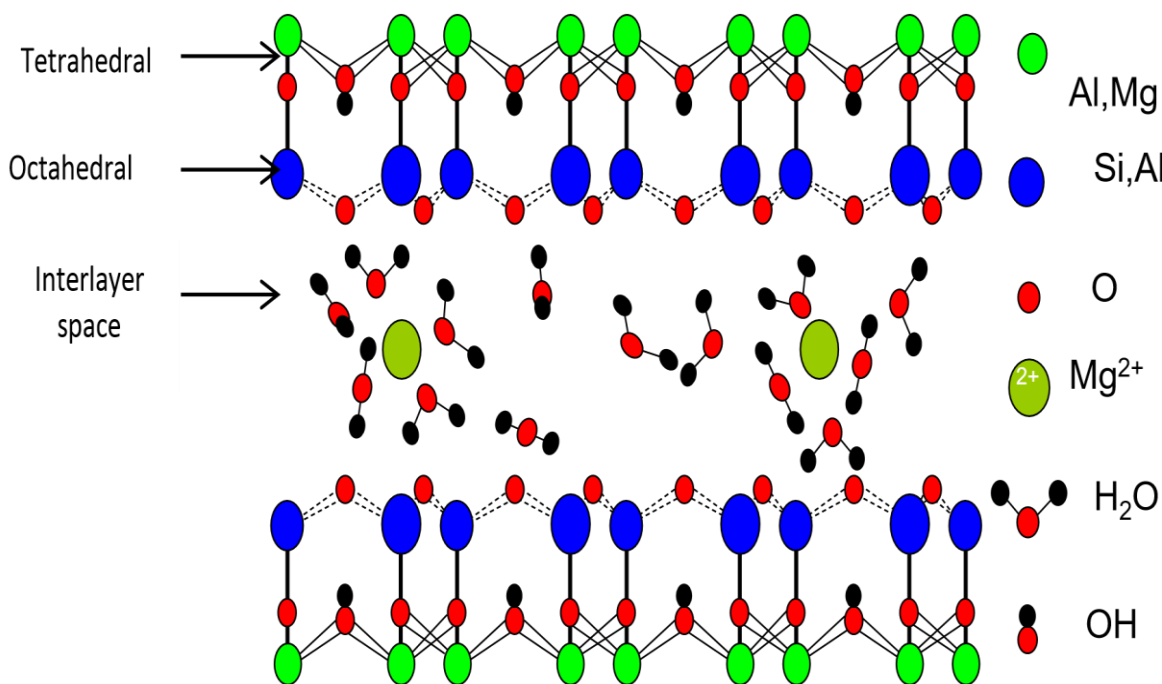
Ο βερμικουλίτης είναι ένα ένυδρο, πυριτικό ορυκτό, το οποίο έχει ίδιο μέγεθος και σχήμα με τους μαρμαρυγίες, αλλά και κοινές ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων με τους ζεόλιθους και τις αργίλους. Διασπάται εύκολα σε λεπτά φυλλάρια και βρίσκεται σε σχετικά μικρό βάθος. Το χρώμα του εξαρτάται από την χημική του σύσταση και μπορεί να είναι άχρωμο, τεφρόλευκο, καστανοκίτρινο και πράσινο. Έχει σκληρότητα 1,5 έως 2,5 στην κλίμακα Mohs και ειδικό βάρος 2,1 έως 2,8 g/cm³.

Παρόλο που μπορεί να σχηματιστεί από έναν αριθμό διαφορετικών πυριτικών ορυκτών, ο βερμικουλίτης που χρησιμοποιείται για βιομηχανικές εφαρμογές προέρχεται από την εξαλλοίωση του βιοτίτη ή του σιδηρούχου φλογοπίτη. Πιο συγκεκριμένα, ο βιοτίτης μετατρέπεται σε βερμικουλίτη όταν ιόντα σιδήρου οξειδώνονται στο οκταεδρικό στρώμα, όπου φεύγει το κάλιο της ενδιάμεσης στιβάδας και υπάρχει ανισορροπία φορτίου, ενώ στη συνέχεια διαχωρίζονται τα πυριτικά στρώματα του μαρμαρυγία για να ξεκινήσει η ανταλλαγή ιόντων (Roy and Romo 1957). Αυτή η μετατροπή μπορεί να αυξήσει τον όγκο των σωματιδίων κατά 10-40%. Εξαίρεση αποτελεί το μοναδικό κοίτασμα στο Llano του Τέξας, όπου ο βερμικουλίτης προέρχεται από την εξαλλοίωση του φλογοπίτη που συναντάται στο μαγνησίτη.

Το ενδοστοιβαδικό νερό που περιέχεται στην εσωτερική δομή του βερμικουλίτη (Σχ. 1.1), όταν θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία μετατρέπεται σε ατμό, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο όγκος των σωματιδίων του από 8 έως 12 φορές και να μειώνεται η πυκνότητά τους. Έτσι, προκύπτει ένα ελαφρύ προϊόν με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλό σημείο τήξης, χημική αδράνεια και αντοχή στη φωτιά, το οποίο είναι χρήσιμο για θερμομόνωση υψηλής θερμοκρασίας.

Το συγκεκριμένο ορυκτό βρίσκεται σε διάφορα κλίματα και καιρικές συνθήκες, αλλά η παρουσία του είναι συχνότερη σε εδάφη εύκρατου και υποτροπικού κλίματος και σπανιότερα σε τροπικά μέρη. Στα εδάφη συναντώνται οι τριοκταεδρικοί βερμικουλίτες που σχηματίζονται υπό μέτριες καιρικές συνθήκες και οι διοκταεδρικοί, οι οποίοι είναι συχνότεροι σε εντονότερες

συνθήκες διάβρωσης, γι' αυτό το λόγο οι διοκταεδρικοί βερμικουλίτες είναι σταθερότεροι (Ross et al. 1982). Τέλος, η ύπαρξη ενδιάμεσων στρωμάτων υδροξειδίου του αργιλίου μπορεί να μειώσει αρκετά την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων.



Σχήμα 1.1. Διάγραμμα δομής του Βερμικουλίτη (Reeves et al., 2006).

1.2. Χημεία και σύγκριση με τους σμεκτίτες

Οι βερμικουλίτες αποτελούνται από στρώματα που μοιάζουν με τάλκη, όπως ακριβώς και οι τριοκταεδρικοί σμεκτίτες, όπου η ανεπάρκεια του θετικού φορτίου εξισορροπείται από τα κατιόντα της ενδιάμεσης στιβάδας. Έχουν τη μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων από όλα τα αργιλικά ορυκτά και επομένως και από τους σμεκτίτες. Μάλιστα, στους σμεκτίτες τα ενδιάμεσα ιόντα είναι συνήθως το Na και Ca, ενώ στους βερμικουλίτες το Si αντικαθίσταται από Al και Fe⁺³. Συγχρόνως, οι βερμικουλίτες σχηματίζουν μονές στοιβάδες, ενώ οι σμεκτίτες διπλές (Brindley 1966) και οι διαφορές στις ιδιότητες τους σχετίζονται με την πηγή και την ποσότητα του φορτίου. Για την διαφοροποίηση τους χρησιμοποιούνται δείγματα κορεσμένα σε μαγνήσιο και κατεργασμένα σε ατμούς αιθυλενογλυκόλης.

Επιπλέον, ο βερμικουλίτης σχετίζεται με τον βιοτίτη και τον φλογοπίτη με τη διαφορά ότι περιέχει στην κυψελίδα του ένα μόριο νερού, ενώ ο βιοτίτης ένα μόριο καλίου και συνήθως βρίσκονται στο ίδιο κοίτασμα. Το ενδιάμεσο νερό του βερμικουλίτη μετατρέπεται σε ατμό όταν θερμαίνεται και εξαιτίας της πίεσης που ασκεί ο ατμός χωρίζονται τα τετραεδρικά φύλλα (Brindley 1966, Philip 1975). Ο γενικός χημικός τύπος του βερμικουλίτη είναι: $(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

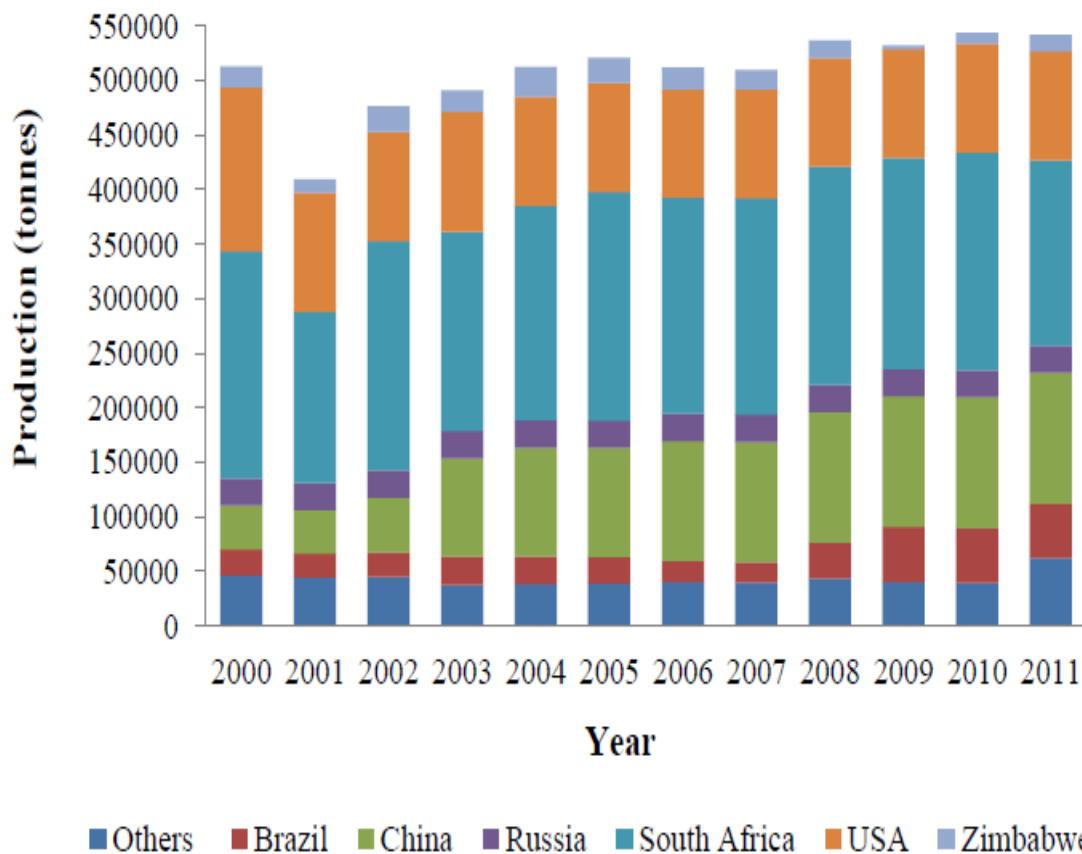
1.3. Έρευνα και αναφορά σε γνωστά κοιτάσματα

Ο βερμικουλίτης έχει εντοπιστεί σε αρκετές περιοχές του κόσμου (Σχ. 1.2), αλλά τα σημαντικότερα κοιτάσματα βρίσκονται στη Μοντάνα, στη Νότια Καρολίνα και στη Νότια Αφρική. Η εξόρυξη του συγκεκριμένου βιομηχανικού ορυκτού ξεκίνησε από το κοίτασμα Libby στη Μοντάνα (Libby, 1975). Παρόλα αυτά με το κλείσιμο του ορυχείου Libby, τον κυρίαρχο ρόλο στην παραγωγή βερμικουλίτη τον απέκτησε η νότια Αφρική. Επιπλέον, η Κίνα έχει μεγάλα κοιτάσματα, τα οποία ξεκίνησε να τα εκμεταλλεύεται σχετικά πρόσφατα. Στον πίνακα 1.1. απεικονίζονται οι χημικές αναλύσεις του βερμικουλίτη από διαφορετικές γεωλογικές τοποθεσίες εξόρυξης. Τα αποτελέσματα δείχνουν παρόμοιες χημικές συστάσεις στα διάφορα δείγματα που εξετάστηκαν, αλλά σε διαφορετικές αναλογίες.

Γενικότερα, η έρευνα που γίνεται για να βρεθούν κοιτάσματα βερμικουλίτη είναι σχετικά απλή, αφού είναι προϊόντα που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του εδάφους, μπορεί να έχουν υποστεί διάβρωση, καλύπτονται από βλάστηση και τα ορυκτά είναι ένυδρα και μαλακά. Τα πιο συνήθη πετρώματα, στα οποία μπορούμε να συναντήσουμε αυτό το βιομηχανικό ορυκτό είναι κυρίως οι χονδρόκοκκοι πυροξενίτες αλλά και σώματα που έχουν βιοιτιτικούς σχιστόλιθους και γνεύσιους. Οι βερμικουλίτες θρυμματίζονται αρκετά εύκολα γι' αυτό η δειγματοληψία γίνεται με περιστροφική διάτρηση.

Πίνακας 1.1. Χημική σύσταση βερμικουλίτη σε διάφορες περιοχές εξόρυξης, 1: (Graf et al., 1994), 2: (Campos et al., 2009), 3: (Obut and Girgin, 2002), 4: (Marcos et al., 2009), 5: (Harraz and Hamdy, 2010).

Source	SiO ₂	TiO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	NiO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Madagascar (1)	44.50	0.69	14.70		2.69	-	0.07	33.7	-	-	-	-
Colombia (2)	45.40	0.73	13.06	-	6.91	1.24	0.11	24.1	-	2.88	0.26	0.6
Palabora (3)	38.00	1.12	9.46	-	2.94	-	-	27.9	-	0.74	-	4.42
Piaui, Brazil (4)	39.94	1.13	9.27	0.06	-	6.69	0.04	25.48	0.02	0.2	0.04	3.54
Goiás Brazil (4)	40.67	0.79	11.51	0.01	-	9.58	0.08	18.05	0.01	0.03	0.12	1.07
China West (4)	43.22	1.01	11.87	0.16	-	4.28	0.01	24.27	0.04	0.4	0.71	7.48
China East (4)	36.61	1.16	13.91	0.03	-	14.29	0.12	14.75	0.06	1.17	0.6	6.49
Egypt (5)	39.15	1.21	12.20	0.25	1.54	8.36	-	22.06	-	0.53	-	10.3



Σχήμα 1.2. Παγκόσμια παραγωγή βερμικουλίτη, 2000-2011 (Brown et al. 2013, Tanner 2013, Cordier 2010).

1.4. Χαρακτηριστικά εμπορεύσιμων κοιτασμάτων

Το χαρακτηριστικό που καθιστά έναν βερμικουλίτη εμπορεύσιμο είναι η δυνατότητα του να διογκώνεται όταν θερμαίνεται, χωρίς να θρυμματίζεται. Οι νιφάδες βερμικουλίτη είναι προτιμότερο να είναι μεγαλύτερες από 65 mesh για να μπορούν να εκμεταλλευτούν και κυρίως στα χονδρότερα μεγέθη νιφάδων πρέπει να περιέχεται λίγο βιοτίτης ή φλογοπίτης. Τα μεγαλύτερα σε μέγεθος σωματίδια βερμικουλίτη έχουν υψηλότερες τιμές πώλησης από τα λεπτότερα μεγέθη.

Επιπρόσθετα, το ποσοστό του βερμικουλίτη που χρειάζεται να υπάρχει σε ένα κοίτασμα για να είναι υψηλής ποιότητας είναι γύρω στο 30%. Σε περιπτώσεις που είναι κάτω από 20% τότε το κοίτασμα δεν έχει μεγάλη αξία, ενώ κοιτάσματα με ποσοστό βερμικουλίτη πάνω από 50% είναι συνήθως λίγα και μικρά σε αποθέματα.

Ένα ακόμα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ώστε να μπορέσει να εκμεταλλευτεί ένα κοίτασμα είναι το μέγεθος του. Είναι απαραίτητο το κοίτασμα να είναι μεγάλο και να υπάρχει η δυνατότητα επιφανειακής εξόρυξης στην περιοχή. Ωστόσο, η ύπαρξη αμιάντου μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τις πωλήσεις (Philip 1975).

1.5. Εξόρυξη και διαδικασίες εμπλουτισμού

Η εξόρυξη του βερμικουλίτη είναι κυρίως επιφανειακή και σπανιότερα υπόγεια, λόγω μεγαλύτερου οικονομικού κόστους (Goldstein, 1946). Σε ορισμένες περιπτώσεις όταν έχουμε σκληρά πετρώματα, μπορεί να χρειαστούν γεωτρήσεις και ανατινάξεις για να μπορέσει να γίνει εξόρυξη. Με την βοήθεια φορτηγών μεταφέρεται το μέταλλευμα στον μύλο. Στη συνέχεια, θρυμματίζεται, ταξινομείται και επεξεργάζεται, ώστε να αφαιρεθούν οι ακαθαρσίες. Το σχήμα 1.3. δείχνει το συνολικό διάγραμμα ροής για την επεξεργασία του βερμικουλίτη, ξεκινώντας από την εξόρυξη του ορυκτού μέχρι την αποθήκευση του τελικού προϊόντος.

Το μέταλλευμα που επεξεργάζεται σε ξηρό μύλο πρέπει να υποστεί θραύση, άλεση και κοσκίνισμα. Η διαδικασία εμπλουτισμού γίνεται με αέρα και τα μηχανήματα που χρειάζονται είναι θραυστήρες, κονιοποιητές και ταξινομητές, ώστε να μειωθεί ο όγκος των σωματιδίων και να απομακρυνθεί η σκόνη. Στη μέθοδο αυτή δεν είναι αναγκαία η ύπαρξη νερού, απαιτείται λίγη

ξήρανση, ενώ παράλληλα υπάρχει και πιο ακριβής έλεγχος στην κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων.

Από την άλλη πλευρά, ο υγρός εμπλουτισμός απαιτεί πλύσιμο, κοσκίνισμα, επίπλευση, βαρυτικό και μαγνητικό διαχωρισμό για να απομακρυνθούν τα ανεπιθύμητα υλικά. Μάλιστα, η επεξεργασία υλικών μικρού μεγέθους είναι ευκολότερη από αυτή των μεγαλύτερων σωματιδίων. Σε αυτή την μέθοδο χρησιμοποιείται νερό, οπότε μειώνονται οι σκόνες και τα επιβλαβή σωματίδια (Hindman 1994, 1990).

1.6. Επεξεργασία

Ο εμπορεύσιμος βερμικουλίτης βρίσκεται κυρίως σε διογκωμένη μορφή. Παρόλα αυτά, το διογκωμένο υλικό απαιτεί πολλές δαπάνες για να αποσταλεί σε μεγάλες αποστάσεις σε αντίθεση με το μη διογκωμένο. Το συμπύκνωμα μεταλλεύματος μεταφέρεται με την βοήθεια φορτηγού στο εργοστάσιο, όπου εκφορτώνεται με ανελκυστήρα κάδου και διάφορους μεταφορείς μέσα σε σιλό ή κλειστούς κάδους αποθήκευσης. Η κατεργασία του βερμικουλίτη πραγματοποιείται σε κλιβάνους, όπου το συμπύκνωμα οδηγείται σε μία θερμή ζώνη με θερμοκρασίες περίπου 900°C ή μεγαλύτερες, οι οποίοι θερμαίνονται με αέριο ή πετρέλαιο. Έπειτα, το υλικό εισέρχεται σε ένα διαχωριστή έχοντας ως αποτέλεσμα την ψύξη του βερμικουλίτη και την αφαίρεση των ανεπιθύμητων υλικών. Το καθαρισμένο προϊόν συσκευάζεται σε χάρτινες ή πλαστικές σακούλες για αποστολή (Philip 1975, Hindman 1994, 1990).

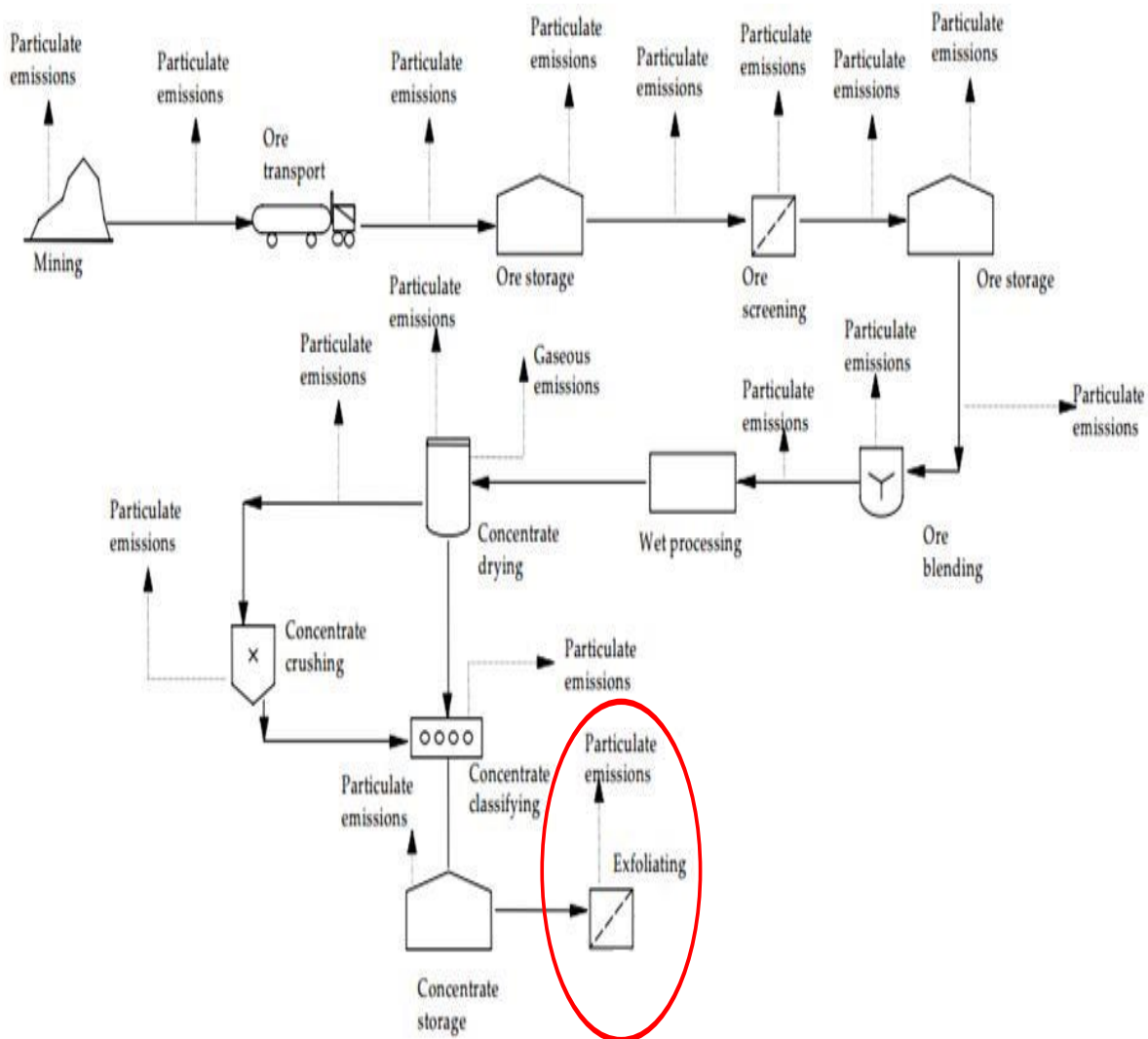
1.7. Χρήσεις

Ο βερμικουλίτης έχει πολλές χρήσεις, αλλά το μεγαλύτερό του ποσοστό χρησιμοποιείται στην κατασκευαστική βιομηχανία. Ο μη αποφυλλωμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται σε οικοδομικές σανίδες, σε πολφούς γεωτρήσεων, αλλά και στη μείωση σκωρίας στους σωλήνες του λέβητα (Engstrom and Bain 1983, Hindman 1994).

Απεναντίας, ο διογκωμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται σε τσιμεντοειδή μείγματα, πυράντοχες πλάκες και σκυροδέματα, οικοδομικά προϊόντα, σανίδες τοίχου, εφαρμογές πυροπροστασίας, υλικά συσκευασίας για τις αντικραδασμικές ιδιότητες του, απορρόφηση υγρών

και χημικών ουσιών, παγίδευση ρύπων, αλλά και για μόνωση χαλαρής πλήρωσης σε οροφές, τοίχους και σοφίτες (Langer and Marlor 1981, Hindman 1994). Επίσης, χρησιμοποιείται σε φαρμακευτικά προϊόντα, λιπάσματα, εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα, αποτελεί ξηραντικό υλικό και γενικά βοηθάει στην ανάπτυξη των φυτών, αφού συγκρατεί το νερό, τον αέρα και τις θρεπτικές ουσίες.

Τέλος, ο δίπυρος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται σε πυρίμαχα προϊόντα, επενδύσεις φρένων και στη μεταλλουργία.



Σχήμα 1.3. Διαδικασία εξόρυξης και επεξεργασίας του Βερμικουλίτη (NPI, 1999).

1.8. Προβλήματα και μελλοντικές προοπτικές ανάπτυξης του Βερμικουλίτη

Ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα στην εξόρυξη βερμικουλίτη είναι η ύπαρξη αμianto, η εισπνοή του οποίου μπορεί να προκαλέσει πολύ σοβαρά προβλήματα υγείας, όπως καρκίνο του πνεύμονα, αμιάντωση, διάχυτη υπεζωκοτική πάχυνση και μεσοθηλίωμα. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η εξόρυξη και η επεξεργασία του βερμικουλίτη θα πρέπει να πραγματοποιείται με σεβασμό απέναντι στο περιβάλλον και τα οικοσυστήματα.

Σε κάποιες περιοχές, ο βερμικουλίτης μπορεί να έχει υψηλό κόστος εξαιτίας περιορισμένης διαθεσιμότητας ή του κόστους μεταφοράς, με αποτέλεσμα να αντικαθίσταται με το περλίτη και τη διογκωμένη άργιλο. Αρκετές είναι οι περιπτώσεις, στις οποίες χρησιμοποιείται πολυστερίνη αντί για βερμικουλίτη σε τσιμεντοειδής ενώσεις για την κατασκευή κτηρίων.

Ωστόσο, νέα προϊόντα που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία τοξικών αποβλήτων και το καθαρισμό του νερού θα οδηγήσουν σε νέες αγορές για το βερμικουλίτη. Μέσα από μία νέα δοκιμή κατά την οποία ο διογκωμένος βερμικουλίτης καλύφθηκε με ενώσεις μαγνησίου για την αντιμετώπιση των καυσαερίων (Nelson, 1988), έγινε φανερό ότι μειώθηκε το άζωτο και το θείο, αποτέλεσμα που οδήγησε στην αύξηση της ζήτησης του ορυκτού.

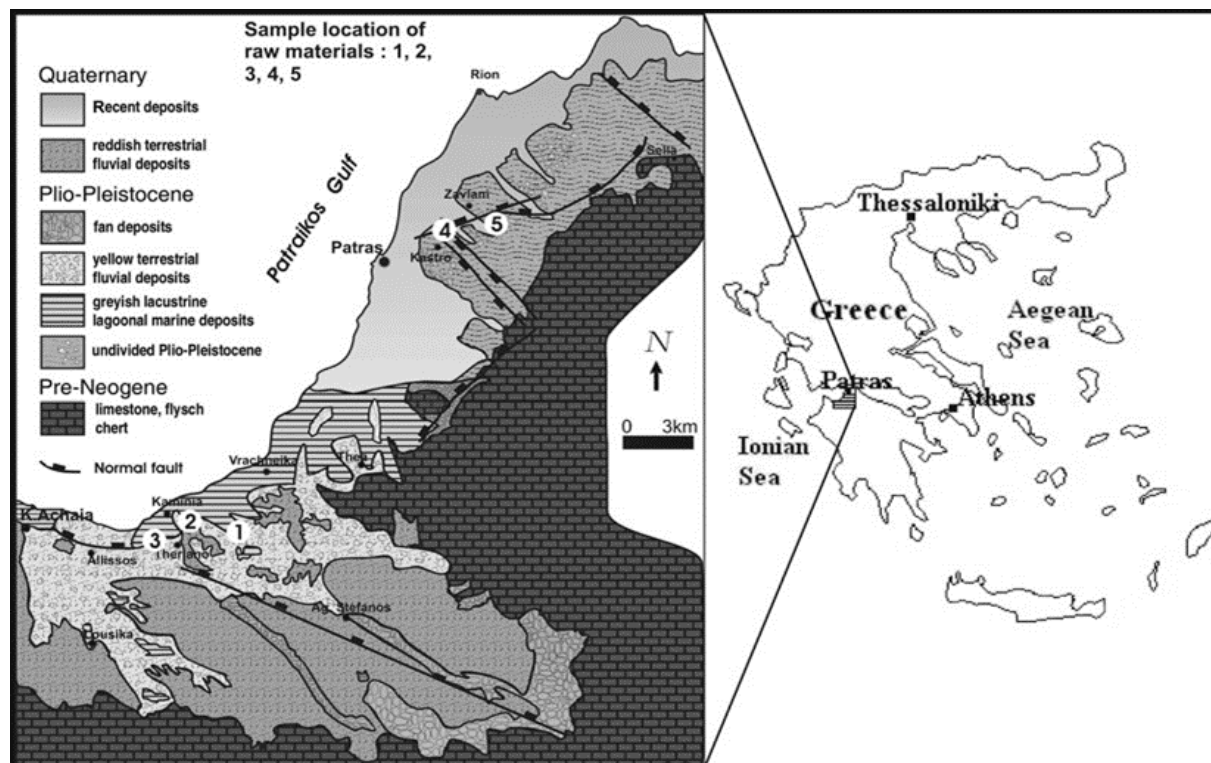
2.1. Μεταμορφωμένοι Βερμικουλίτες

Οι μεταμορφωμένοι βερμικουλίτες, οι οποίοι είναι υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, έχουν παρόμοια σύνθεση με το βιοτίτη και τους χλωρίτες. Παρόλα αυτά, περιέχουν περισσότερο αργίλιο και η ποσότητα σε αλκάλια είναι μικρότερη σε σύγκριση με το βιοτίτη. Επίσης, είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι είναι πλουσιότεροι σε πυρίτιο και περιέχουν CaO και K_2O σε αντίθεση με τους χλωρίτες. Για να μπορέσει να προσδιοριστεί ένας μεταμορφωμένος βερμικουλίτης είναι πολύ σημαντικό το ηλεκτρικό μικροσκόπιο, αφού η σύσταση μεταξύ των κόκκων διαφέρει σε μεγάλο βαθμό (Black, 1975). Μία σημαντική διαφορά με τους χλωρίτες και τις μαρμαρυγίες είναι η ύπαρξη ασβεστίου σε αυτούς.

2.2. Μεταμορφωμένος Βερμικουλίτης σε αρχαία κεραμικά θραύσματα

Σύμφωνα με μία μελέτη που έγινε σε αρχαία κεραμικά θραύσματα, τα οποία περιείχαν μεγάλη ποσότητα Ca από ανασκαφές που έγιναν στη βορειοδυτική Πελοπόννησο (Σχ. 2.1), βρέθηκε σε αφθονία ένα ορυκτό που μοιάζει με μεταμορφωμένο βερμικουλίτη (Rathossi, 2005). Διαπιστώθηκε ότι τα κεραμικά αυτά ήταν κατασκευασμένα από τοπικά ιζήματα πλούσια σε άργιλο και ηλικίας Πλειοκαίνου-Πλειστοκαίνου. Ύστερα, από αναλύσεις έγινε κατανοητό ότι ο μεταμορφωμένος βερμικουλίτης συναντάται με τη μορφή στρωμάτων λευκού μαρμαρυγία-χλωρίτη, στοίβες λευκού μαρμαρυγία, αλλά και σε μικρότερο βαθμό με στρώματα χλωρίτη-βερμικουλίτη (Velde 1978, Black 1975, Nicot 1981, Maresch et al. 1985, Lee and Peacor 1985, Franceschelli et al. 1986, Mellini et al. 1991, Ruiz Cruz 1999, 2001, 2003, Ruiz Cruz et al. 2002, Do Campo and Nieto 2005, Ruiz Cruz and Nieto 2006). Για να διευκρινιστεί ο θερμικός μετασχηματισμός αυτού του ορυκτού έγιναν πειραματικές μελέτες, όπου κομμάτια κεραμικών ψήθηκαν σε θερμοκρασίες 700°C - 1050°C σε κλίβανο αντίστασης. Η μορφή που αποτελείται από στρώματα χλωρίτη-βερμικουλίτη μετασχηματίστηκε πλήρως έως τους 800°C , σχηματίζοντας νέα ορυκτά υψηλής θερμοκρασίας. Απεναντίας, τα στρώματα λευκού μαρμαρυγία-χλωρίτη και οι στοίβες λευκού μαρμαρυγία διατήρησαν την αρχική τους μορφή που μοιάζει με φύλλο μέχρι τους 1050°C , ενώ ελάχιστοι κρύσταλλοι μεταμορφώθηκαν πλήρως. Ο

ατελής θερμικός μετασχηματισμός μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη μεγαλύτερης ποσότητας λευκού μαρμαρυγία συγκριτικά με το χλωρίτη, στο χρόνο και στη μέγιστη θερμοκρασία κατά την οποία πραγματοποιήθηκε η αντίδραση, στην ατμόσφαιρα οξυγόνου και στην αργή διάχυση του K^+ που έχει ως αποτέλεσμα τον αργό ρυθμό θέρμανσης.



Σχήμα 2.1. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της ΒΔ Πελοποννήσου που δείχνει τις θέσεις των ανασκαφών (Πάτρα, Κ. Αχαΐα) και δειγμάτων πρώτης ύλης πλούσιας σε πηλό (Tsoflias 1980, Zelilidis et al. 1988, Doutsos et al. 1988).

2.3. Βερμικουλίτης χαμηλής φόρτισης

Ένας ασυνήθιστος βερμικουλίτης χαμηλής φόρτισης βρέθηκε στη νότια Ισπανία και συγκεκριμένα στο Santa Olalla, ο οποίος περιέχει μικρή ποσότητα τάλκη και μαρμαρυγία (Justo, 1984). Παρατηρείται μία αναστρέψιμη διαστολή όταν επεξεργάζεται με αιθυλενογλυκόλη, πράγμα που δηλώνει την ύπαρξη στρωμάτων με δύο διαφορετικά φορτία στοιβάδας στη δομή του. Ύστερα, από πειράματα και χημικές αναλύσεις φαίνεται ότι ο βερμικουλίτης προέρχεται

από την υδροθερμική αλλοίωση του φλογοπίτη σε χαμηλή θερμοκρασία που δεν ξεπερνάει τους 200°C-300°C (Roy & Romo 1957, Komarneti & Roy 1981).

2.4. Σύγκριση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και περίθλασης ακτινών X στην αναγνώριση του Βερμικουλίτη

Η αναγνώριση του βερμικουλίτη παίζει σημαντικό ρόλο στο τρόπο με τον οποίο διαβρώνονται ή αλλοιώνονται οι μαρμαρυγίες ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Graf von Reichenbach et al. 1988, Marcks et al. 1989, Ghabru et al. 1989, Banfield & Eggleton 1988). Ύστερα από πειράματα διαπιστώθηκε με τη μέθοδο ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ότι ο φυσικός βιοτίτης περιέχει 10-15% διογκωμένα στρώματα μετά την επεξεργασία του με αλκυλαμμώνιο, ενώ δεν παρατηρείται διογκωσιμότητα στην περίπτωση που γίνεται διαλυτοποίηση με αιθυνογλυκόλη ή γλυκερόλη με τη μέθοδο περίθλασης ακτινών X. Μάλιστα, η επεξεργασία με CaCl_2 προκαλεί αύξηση του ποσοστού των διογκωμένων στρωμάτων (Graf von Reichenbach et al. 1988). Σύμφωνα με τη μέθοδο περίθλασης ακτινών X, τα δείγματα βερμικουλίτη φαίνεται ότι περιέχουν δύο ομάδες διογκώσιμων ενδιάμεσων στρωμάτων, που αναλογούν σε διαφορετικές δομές στιβάδων μεταξύ δύο τύπων σωματιδίων που παρατηρήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Γενικότερα, η μεσολάβηση ιόντων αλκυλαμμωνίου βελτίωσε την διάταξη των στρωμάτων στη δομή του βερμικουλίτη.

2.5. Βαθμός διαστολής ορισμένων Βερμικουλιτών

Το κύριο χαρακτηριστικό αυτού του ορυκτού, το οποίο το καθιστά εμπορεύσιμο είναι η ικανότητα διόγκωσης του, ύστερα από θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία. Σύμφωνα με μία έρευνα που πραγματοποιήθηκε, μελετήθηκε η επεκτασιμότητα πολλών δειγμάτων βερμικουλίτη με διαφορετική προέλευση (Σχ. 2.2.). Τα συγκεκριμένα δείγματα χωρίστηκαν σε καθαρούς βερμικουλίτες αλλά και σε βερμικουλίτες που περιέχουν μαρμαρυγία ή διαστρωμάτωση μαρμαρυγία-βερμικουλίτη. Παρόλο που παρατηρήθηκε διόγκωση σε όλα τα δείγματα μετά την έκθεσή τους σε υψηλή θερμοκρασία, τη μεγαλύτερη επεκτασιμότητα την παρουσίασε ο βερμικουλίτης που περιέχει μαρμαρυγία ή διαστρωμάτωση μαρμαρυγία-βερμικουλίτη (Midgley

and Midgley 1960, Couderc and Douillet 1973). Έτσι, προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο βαθμός διαστολής εξαρτάται τόσο από την απελευθέρωση του ενδιάμεσου νερού στα τετραεδρικά στρώματα, όσο και από την ύπαρξη υπολειμμάτων μαρμαρυγία, την απώλεια ομάδων OH και τη χημική σύσταση. Επιπρόσθετα, η παρουσία σιδήρου και τιτανίου στα δείγματα οδήγησε σε υψηλότερη διόγκωση σε σύγκριση με τα υπόλοιπα.

Sample	Raw g/l	a		b		c		d g/l
		g/l	k	g/l	k	g/l	k	
P-1	392	237	1.65	167	2.34	108	3.63	184
C-1	357	236	1.36	151	2.36	96	3.71	136
SO-2	359	227	1.58	183	1.96	171	2.09	191
RJ-2	589	493	1.19	394	1.49	346	1.70	354
Bu-1	1026	226	4.54	173	5.96	165	6.22	169
Ru-1	838	418	2.01	123	6.81	93	9.01	118

$$k = \frac{\text{density of raw sample}}{\text{density of expanded sample}}$$

a: 600°C, heating rate 7°C/min; b: 600°C thermal shock; c: 900°C, thermal shock; d: 900°C, thermal shock after heating at 600°C and cooling to room temperature.

Σχήμα 2.2. Οι πυκνότητες όγκου (g/l) και συντελεστής διόγκωσης (k) των βερμικουλιτών σε διάφορες θερμοκρασίες και ρυθμούς θέρμανσης (Justo, 1989).

2.6. Ο Βερμικουλίτης ως ενδιάμεσο ασταθές προϊόν των μαρμαρυγιών

Ο ασταθής βερμικουλίτης σχηματίζεται από την αποικοδόμηση των μαρμαρυγιών υπό συνθήκες διάβρωσης, μέσα από μία σειρά αντιδράσεων. Η διάλυση του μαρμαρυγία, αλλά και του βερμικουλίτη γίνεται με αργό ρυθμό, ενώ η απομάκρυνση του καλίου και άλλων στοιχείων είναι γρήγορη. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται ο ασταθής βερμικουλίτης ως ενδιάμεσο προϊόν. Πραγματοποιήθηκαν διάφορα πειράματα για να προσδιοριστεί η σταθερότητα του βερμικουλίτη που προέρχεται από φλογοπίτη και βιοτίτη, πράγμα που έδειξε ότι είναι ασταθής σε όξινες συνθήκες και γύρω από το τριπλό σημείο μοντμοριλλονίτη-βερμικουλίτη-άμορφου πυριτίου (Kittrick 1973, 1969a, 1969b, Boettcher 1966).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

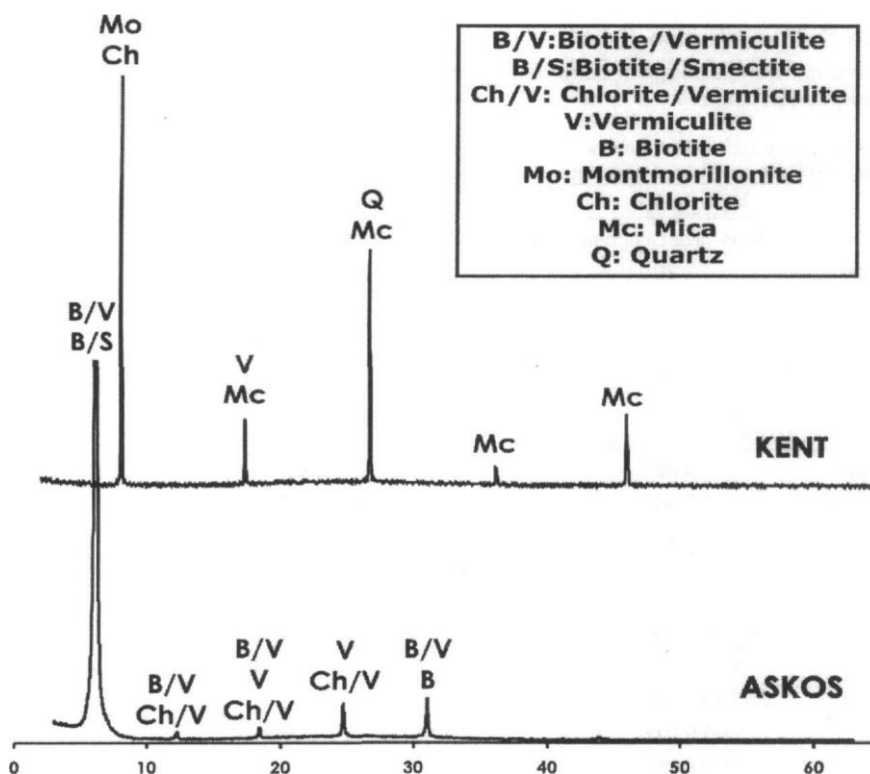
3.1. Κοίτασμα Βερμικουλίτη στην περιοχή του Ασκού και χρήση του για τον καθαρισμό υδάτινων διαλυμάτων

Η περιοχή του Ασκού, στη Βόρεια Ελλάδα ανήκει στον σχηματισμό του Βερτίσκου, ο οποίος μαζί με τον σχηματισμό των Κερδυλλίων συγκροτούν την Σερβομακεδονική μάζα (Kockel et al., 1977). Η συγκεκριμένη περιοχή αποτελείται από διμαρμαρυγικούς γενέσιους και αντιγοριτικούς σερπεντινίτες στην επαφή των οποίων αναπτύσσονται οι ζώνες μεταλλοφορίας του βερμικουλίτη. Οι αντιγοριτικοί σερπεντινίτες έχουν πάχος 20 έως 200m και μήκος 1km, παρουσιάζουν έντονη σχιστότητα και ο άξονας επιμήκυνσης τους είναι παράλληλος στην διεύθυνση της περιοχής. Αυτά τα σερπεντινιτικά σώματα βρίσκονται μέσα στους διμαρμαρυγικούς γενέσιους-γενευσιοσχιστόλιθους αλλά και στους αμφιβολίτες του Ασκού. Στην επαφή με τον γενέσιο δημιουργείται η ζώνη του βερμικουλίτη, στη συνέχεια η ζώνη βερμικουλίτη με τρεμολίτη και χλωρίτη και έπειτα στην επαφή με τον αντιγοριτικό σερπεντινίτη γίνεται αντιληπτή η ζώνη με τον τάλκη (Κουγκουλής κ.α. 1989, Tsirambides and Michailidis 1999).

Ο βερμικουλίτης αυτής της περιοχής είναι κυρίως τριοκταεδρικός, έχει καφέ χρώμα, υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, θρυμματίζεται εύκολα και αποτελείται από φυλλάρια. Επιπλέον, παρουσιάζει χαμηλές ποσότητες MgO και υψηλές FeO. Σύμφωνα με μία δοκιμή κατά την οποία το μέταλλευμα θερμάνθηκε στους 870°C για λίγα δευτερόλεπτα, διαπιστώθηκε ότι αυξήθηκε ο όγκος των σωματιδίων του μέχρι 7 φορές. Παρόλα αυτά σε θερμοκρασίες 1000-1100°C αναμένεται να υπάρξει μεγαλύτερη διόγκωση.

Ο συγκεκριμένος βερμικουλίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αφαιρέσει τα βαρέα μέταλλα του μόλυβδου (Pb^{2+}) και του ψευδαργύρου (Zn^{2+}) από υδάτινα διαλύματα (Baes 1976, Bradl 2004, Lehman 1999). Είναι γνωστό ότι τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικές ουσίες, που μπορούν να προκαλέσουν πολύ σοβαρά προβλήματα στην υγεία του ανθρώπου αλλά και στα οικοσυστήματα (Irving Sax, 1951). Με την βοήθεια διάφορων πειραμάτων έγινε κατανοητό ότι τα αργιλικά ορυκτά έχουν την ικανότητα να απορροφήσουν τοξικά στοιχεία (Scheidegger et al. 1996, O' Day et al. 1994). Πιο συγκεκριμένα, ο βερμικουλίτης έχει υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και η ανεπάρκεια φορτίου που παρουσιάζει από την αντικατάσταση του

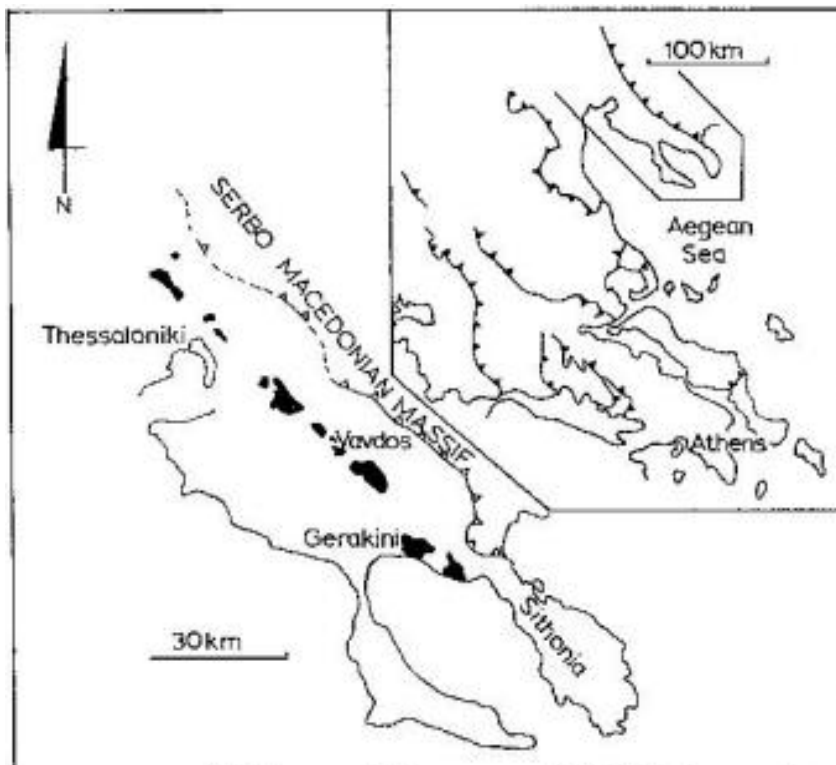
Si με Al και Fe^{+} , οδηγεί στην απορρόφηση στοιχείων (Basset, 1963). Επίσης, έγινε σύγκριση με ένα δείγμα βερμικουλίτη από το Kent, Connecticut που αποτελείται κυρίως από βερμικουλίτη, μαρμαρυγία, χλωρίτη, μοντμοριλλονίτη και λίγο χαλαζία και φάνηκε ότι ο βερμικουλίτης του Ασκού απομάκρυνε μεγαλύτερες ποσότητες βαρέων μετάλλων (Σχ. 3.1). Ο βερμικουλίτης του Kent, Connecticut είχε μέγιστη τιμή απομάκρυνσης για τον μόλυβδο 37% και για τον ψευδάργυρο 76%, ενώ ο βερμικουλίτης του Ασκού είχε 95% για τον μόλυβδο και 96% για τον ψευδάργυρο. Έτσι, προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο βερμικουλίτης του Ασκού που αποτελείται από μικτά στρώματα, είναι πιο αποτελεσματικός στον καθαρισμό των λυμάτων και η αντικατάσταση του Pb^{2+} και Zn^{2+} γίνεται κυρίως με Mg^{2+} (Stumm 1992, Davis 1990).



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα XRD δειγμάτων βερμικουλίτη: α) Περιοχή Άσκου, Νομός Θεσσαλονίκης, Ελλάδα, και β) Kent, Connecticut, U.S.A. (Tsirambides and Michailidis, 1999).

3.2. Εμφανίσεις Βερμικουλίτη στην Βάβδο και στην Γερακινή της Δ. Χαλκιδικής

Η περιοχή της Βάβδου και της Γερακινής στη δυτική Χαλκιδική ανήκουν στην υποζώνη Παιονίας της ζώνης Αξιού (Σχ. 3.2).



Σχήμα 3.2. Χάρτης με την ακολουθία των οφιόλιθων στις περιοχές μελέτης της Χαλκιδικής (Burgath and Weiser 1980).

Ο βερμικουλίτης αναπτύσσεται σε μία ζώνη αλλοίωσης που εμφανίζεται στην επαφή μεταξύ των βασικών-υπερβασικών πετρωμάτων της περιοχής με δύο διαφορετικά πετρώματα (Burgath and Weiser 1980). Στη Βάβδο τα πετρώματα αποτελούνται από πηγματίτη με τουρμαλίνη, χαλαζία, μοσχοβίτη και αλβίτη, ενώ στη Γερακινή εμφανίζονται και επαφές γάββρου-πηγματίτη (Jung et al. 1980). Ο βερμικουλίτης που βρέθηκε στη Γερακινή παρουσιάζει μεγαλύτερες ποσότητες σε τιτάνιο, νικέλιο και Al_2O_3 , αλλά περιέχει λιγότερο λίθιο σε αντίθεση με το βερμικουλίτη της Βάβδου. Τα υπόλοιπα στοιχεία έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις και γενικά υπάρχουν μικρές ποσότητες καλίου, ενώ ο βαθμός οξείδωσης του σιδήρου είναι υψηλός (Zhelyaskova-Panayotova, 1989a). Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε νερό και η θερμική ανάλυση έδειξαν ότι ίσως πρόκειται για υδροβιοτίτες, που έχουν προέλθει από την αλλοίωση του βιοτίτη,

με σύνθεση κοντά στα ενυδατωμένα μέλη του βερμικουλίτη. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις, οι οποίες έδειξαν ότι οι βερμικουλίτες είναι πλούσιοι σε μαγνήσιο σε σχέση με τα υπόλοιπα ανταλλάξιμα κατίοντα και παρουσίασαν ομοιότητες με τους βερμικουλίτες της Βουλγαρίας (Mackenzie 1957, Smykatz-Kloss 1974, Todor 1976, Stefanov 1991).

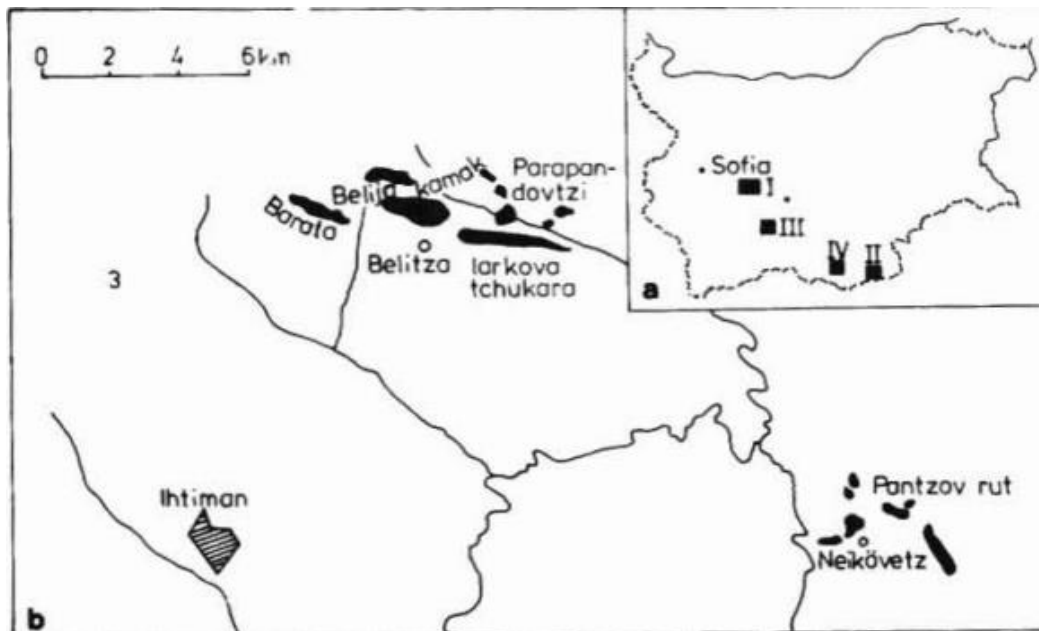
3.3. Κοιτάσματα Βερμικουλίτη στην Βαλκανική χερσόνησο και διαχωρισμός τους σύμφωνα με την Lvonova (1974)

Παρόλου που υπάρχουν αρκετές εμφανίσεις βερμικουλίτη, λίγα κοιτάσματα είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμα, λόγω των σύνθετων εξωγενών και ενδογενών διεργασιών που χρειάζονται κατά τον σχηματισμό τους. Στην Βαλκανική χερσόνησο έχουν βρεθεί κοιτάσματα βερμικουλίτη, με τις μεγαλύτερες εμφανίσεις στην Ροδόπη, την Σερβομακεδονική μάζα και το Srednogorie (Barska 1972a,b, Skarpelis and Dabitzias, 1987, Zhelyaskova - Panayotova 1989a,b,c, Dabitzias and Perdikatsis 1990, Zhelyaskova - Panayotova et al. 1992). Στο σχήμα 3.3. απεικονίζονται ορισμένα κοιτάσματα Βερμικουλίτη στη Βουλγαρία.

Η Lvonova κατέταξε τους βερμικουλίτες σε τέσσερις ομάδες και εννέα διαφορετικούς τύπους (Lvonova 1974). Αρχικά, η ομάδα Α περιλαμβάνει τον τύπο 1 και 2, όπου έχουμε σημαντικά κοιτάσματα βερμικουλίτη και φλογοπίτη που σχετίζονται με υπερβασικά, αλκαλικά και καρμπονατιτικά συμπλέγματα. Στη συνέχεια, η ομάδα Β στην οποία ανήκουν τα κοιτάσματα της Βαλκανικής χερσονήσου, περιέχει τους τύπους 3 και 4. Στον τύπο 3 κυριαρχούν τεκτονίτες, όπως Χαρζβουργίτες, οι οποίοι έχουν υποστεί μερική ή ολική σερπεντινίωση με κοιτάσματα βερμικουλίτη και υδροφλογοπίτη που προέρχονται από μαρμαρυγία πλούσιο σε μαγνήσιο. Παράλληλα, εμφανίζεται χλωρίτης, τρεμολίτης, ακτινόλιθος, τάλκης και ανθρακικά ορυκτά. Από την άλλη πλευρά, ο τύπος 4 αποτελείται από μία μαγματική ακολουθία συμπλεγμάτων οφιόλιθων, όπως πυροξενίτες, γάββροι και περιδοτίτες με κύριο συστατικό βερμικουλίτη και υδροφλογοπίτη από μαρμαρυγία πλούσια σε σίδηρο. Υπάρχει έντονη σερπεντινίωση, αλλά και παρουσία αμφίβολων και τάλκη. Στις επαφές ανάμεσα στα πηγματιτικά, υπερβασικά και βασικά πετρώματα της περιοχής δημιουργείται μία ζώνη αλλοίωσης γύρω από την οποία υπάρχουν μεγάλες ποσότητες μαρμαρυγία που συνοδεύονται από βερμικουλίτη. Έπειτα, η ομάδα Γ στην οποία ανήκει ο τύπος 5, αποτελείται από σχετικά μικρές εμφανίσεις βερμικουλίτη μέσα σε

μαγνησιακά skarns που δεν είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμοι. Η ομάδα Δ και συγκεκριμένα ο τύπος 9 περιλαμβάνει υδροβιοτίτη σε βιοτιτικούς γνεύσιους και σχιστόλιθους.

Συνοψίζοντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα κοιτάσματα βερμικουλίτη στην Βαλκανική χερσόνησο κατατάσσονται στην ομάδα Β και συγκεκριμένα στους τύπους 3 και 4. Ωστόσο, τα μεγαλύτερα κοιτάσματα ανήκουν στον τύπο 4 με περιεκτικότητα σε βερμικουλίτη 27%. Οι δύο αυτοί τύποι διαφέρουν στο βαθμό διόγκωσης, στο σημείο τήξης, στην ανταλλαγή κατιόντων αλλά και στο χρώμα.



Σχήμα 3.3. Κοιτάσματα Βερμικουλίτη στη Βουλγαρία (Barska 1972a,b, Skarpelis and Dabitzias 1987, Zhelyaskova - Panayotova 1989a,b,c, Dabitzias and Perdikatsis 1990, Zhelyaskova - Panayotova et al. 1992).

3.4. Μετατροπή βιοτίτη σε βερμικουλίτη μέσα σε λαχάρ στο Monti Ernici, στην κεντρική Ιταλία

Στο Monti Ernici βρέθηκε βιοτίτης και βερμικουλίτης μέσα σε Τεταρτογενή λαχάρ, η μελέτη των οποίων αλλά και των διαστρωματοποιημένων ορυκτών, πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτινών-X (Calle, 1988). Τα ενδοστρωματοωμένα ορυκτά προέρχονται από την αποσάθρωση του βιοτίτη και αποτελούν το ενδιάμεσο στάδιο κατά το οποίο σχηματίζεται ο βερμικουλίτης (De Gennaro & Franco, 1971 and De Gennaro & Franco, 1975). Γενικότερα, στα

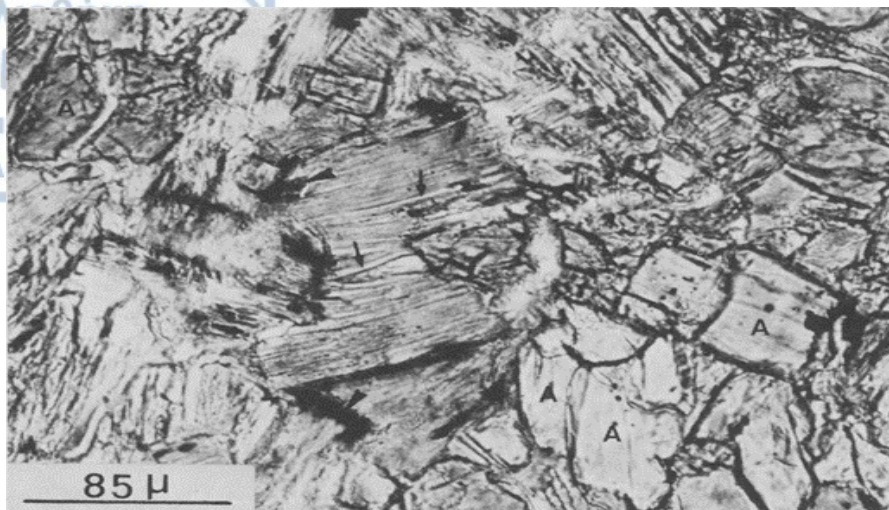
διάφορα δείγματα που μελετήθηκαν φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις αυτών των ορυκτών διαφέρουν μεταξύ τους σε μεγάλο βαθμό. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί ότι οι αναλύσεις φανέρωσαν την ύπαρξη υδροβιοτίτη σε κάποια δείγματα. Από χημική άποψη, φαίνεται ότι υπάρχει οξείδωση του Fe^{2+} και απώλεια πολλών στοιχείων πράγμα που οδηγεί στη μείωση της ύλης κατά 34% (Newman & Brown, 1987).

3.5. Σχηματισμός βερμικουλίτη από μετά-γάββρο στο Loire-Atlantique, στη Γαλλία

Κρύσταλλοι βερμικουλίτη βρέθηκαν στους ανώτερους ορίζοντες ενός αποσαθρωμένου προφίλ σε γάββρο στο Loire-Atlantique της Γαλλίας, όπου σχηματίστηκαν από κατακρήμνιση διαλυμένης πυριτικής ύλης (Wackermann 1975, MacEwan 1948, Walker 1950). Αυτό το αποσαθρωμένο προφίλ περιέχει δύο ζώνες εκ των οποίων η μία αργιλική στο άνω μέρος. Αναλυτικότερα, ο βερμικουλίτης στην αργιλική ζώνη σχετίζεται με πρώην ζώνες αμφίβολων και τα προϋπάρχοντα πλουτωνικά ορυκτά έχουν μετατραπεί εξολοκλήρου σε διοκταεδρικό βερμικουλίτη (Ildefonse, 1978). Η δευτερογενής ανάπτυξη των ορυκτών είναι μεγάλη και με αυτόν τον τρόπο προκαλείται καταστροφή στη δομή του πετρώματος. Οι κόκκοι των πλαγιόκλαστων και των αμφίβολων μειώνονται προς τα ανώτερα στρώματα του προφίλ.

Εκτός απ' αυτό, οι κρύσταλλοι βερμικουλίτη έχουν σχηματιστεί καλύτερα στον κατώτερο ορίζοντα σε αντίθεση με τον άνω ορίζοντα, στον οποίο υπάρχουν ορισμένες ζώνες οξείδωσης και επικρατούν πιο σκούρα χρώματα. Παρατηρείται αστάθεια του βερμικουλίτη στο άνω μέρος του προφίλ, με αποτέλεσμα να αντικαθίσταται από σμεκτίτη πλούσιο σε σίδηρο. Οι νεοκρυσταλλωμένοι βερμικουλίτες σχηματίζουν γενικά πρισματικούς κρυστάλλους (Σχ. 3.4).

Η περίθλαση ακτινών X έδειξε ότι το υλικό δεν είναι τελείως ομοιογενές και οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης φανέρωσαν ενδόθερμες κορυφές στους 105°C και 185°C από απομάκρυνση δεσμευμένου νερού, στους 490°C από αποβολή του OH (Chantret et al, 1971), και στους 630°C από απώλεια νερού ενδιάμεσης στιβάδας. Εξίσου σημαντική είναι και η εξώθερμη στους 330°C που οφείλεται στην ύπαρξη άμορφων οξειδίων του σιδήρου (MacKenzie & Berggren, 1970).



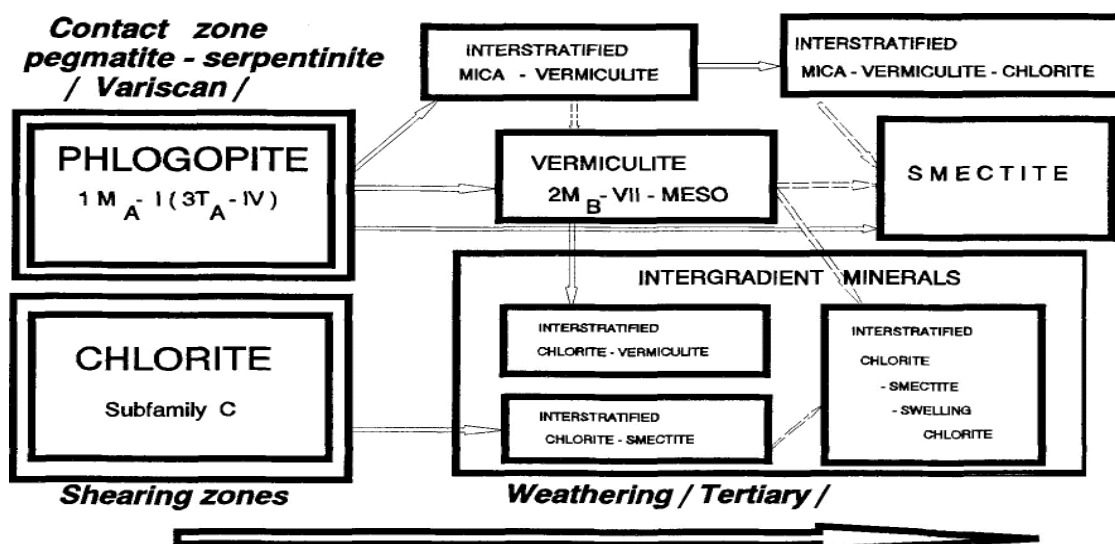
Σχήμα 3.4. Πρισματικοί κόκκοι του νεοκρυσταλλωμένου βερμικουλίτη (Ildefonse, 1978).

3.6. Εμφανίσεις βερμικουλίτη σε σερπεντινίτη και πηγματίτη στο Wiry, της κάτω Σιλεσίας, στη Πολωνία

Στο ορυχείο μαγνησίτη του Wiry βρέθηκε βερμικουλίτης και άλλα πυριτικά ορυκτά σε τεκτονική επαφή ανάμεσα σε σερπεντινίτη και πηγματίτη, τα οποία προέρχονται από μαρμαρυγία και χλωρίτη (Σχ. 3.5). Με την βοήθεια περίθλασης ακτινών X βρέθηκε ενδοστρωμάτωση βερμικουλίτη-μαρμαρυγία-χλωρίτη, όπου πρώτα έχουμε τον σχηματισμό βερμικουλίτη-μαρμαρυγία από φλογοπίτη και έπειτα τον χλωρίτη. Σε κάποιες περιπτώσεις ο χλωρίτης μπορεί να σχηματίστηκε απευθείας από τον μαρμαρυγία (Nagasawa et al. 1974, De Kimpe et al. 1987). Σημειώθηκε μία ακόμη ενδοστρωμάτωση με σμεκτίτη-χλωρίτη-διογκωμένο χλωρίτη, κατά την οποία τα ορυκτά χλωρίτης και σμεκτίτης μπορεί να προήλθαν από τον βερμικουλίτη και το διογκωμένο στρώμα από ένα μεταβατικό στάδιο χλωριτίωσης ή μπορεί ο μετασχηματισμός του χλωρίτη να οδήγησε στο στρώμα χλωρίτη-σμεκτίτη και η ανταλλαγή ενδιάμεσων κατιόντων σμεκτίτη να σχημάτισε τον διογκωμένο χλωρίτη (Rich 1968, Ross 1975, de la Calle et al 1976, Shimoda 1970, Brindley and Souza 1975, Proust et al 1986, Inoue 1987, Buurman et al 1988, Inoue and Utada 1991).

Τα ορυκτά που συναντώνται στο Wiry, φανερώνουν ένα στάδιο αλλοίωσης τριοκταεδρικών ορυκτών σε χαμηλή θερμοκρασία (Lvova and Dyakonov, 1973). Ο σχηματισμός του μαγνησίτη στην περιοχή αυτή οφείλεται σε μετεωρικά διαλύματα που περιέχουν βιογενή άνθρακα (Jedrysek and Halas, 1990). Με παρόμοιο τρόπο μπορεί να δημιουργήθηκε και ο

σμεκτίτης. Είναι κοινά παραδεκτό ότι, η μεταμόρφωση των ορυκτών μπορεί να εξαρτάται από τις τοπικές συνθήκες ισορροπίας και από μία παλιότερη υδροθερμική δραστηριότητα.



Σχήμα 3.5. Σχηματική διάγραμμα των ορυκτών στο ορυχείο Wiry (Nagasawa et al., 1974; De Kimpe et al., 1987).

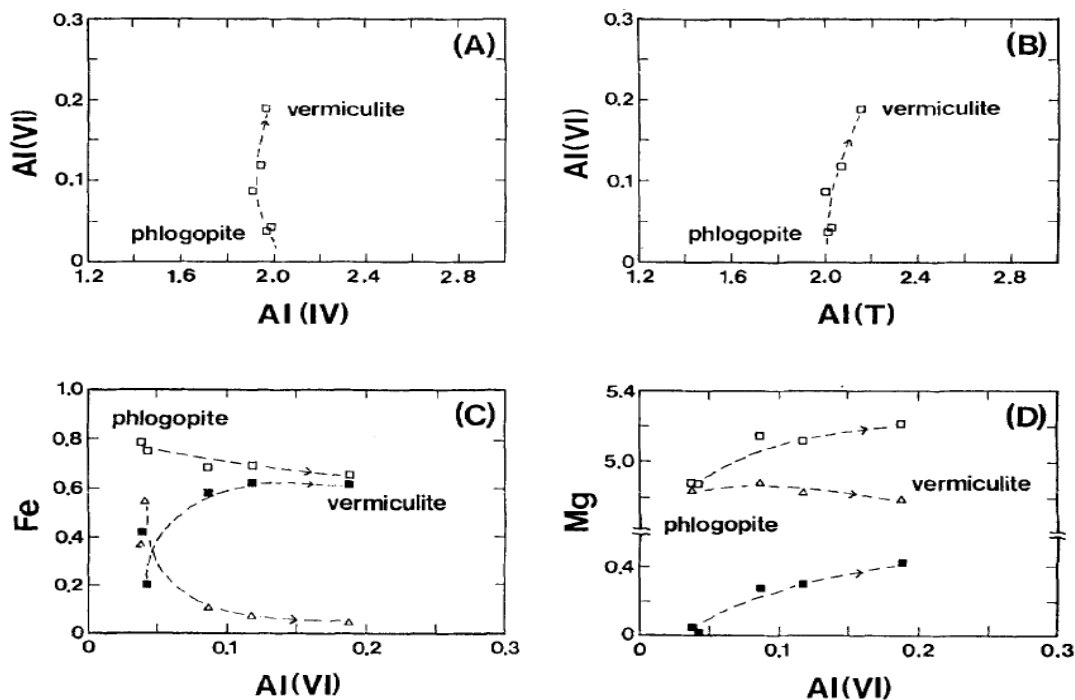
3.7. Σχηματισμός βερμικουλίτη από φλογοπίτη και βιοτίτη σε υπερμαφικά και μαφικά πετρώματα, στη Κορέα

Ο βερμικουλίτης βρέθηκε σε υπερβασικά και βασικά υποηφιαστικά πετρώματα στη περιοχή Cheongyang, στην Κορέα, και προέρχεται τόσο από φλογοπίτη, όσο και από βιοτίτη (Song et al., 1990). Σύμφωνα με μελέτες περίθλασης ακτίνων X αποδείχτηκε ότι ο μαρμαρυγίας μετατράπηκε σε ενδοστρωμάτωση μαρμαρυγία-βερμικουλίτη και στη συνέχεια σε βερμικουλίτη (Coleman et al. 1963, Rhoades and Coleman 1967, Meunier and Velde 1979, April et al. 1986, Ildefonse et al. 1986, Banfield and Eggleton 1988, Bain et al. 1990, Fordham 1990a). Υπάρχουν σημαντικές ποσότητες Mg ως κατιόντα ενδιάμεσης στοιβάδας.

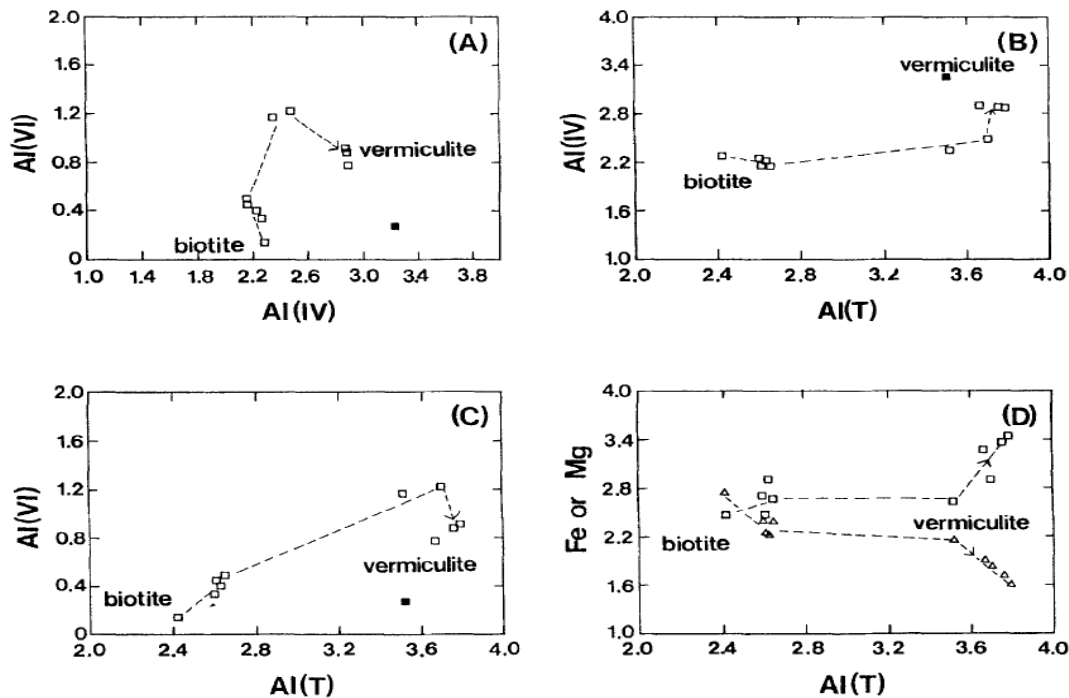
Στο αρχικό στάδιο κατά την μετατροπή του φλογοπίτη σε βερμικουλίτη (Σχ. 3.6) σημειώθηκε μείωση των τετραεδρικών αντικαταστάσεων του Al για το Si και αύξηση των οκταεδρικών αντικαταστάσεων του Al για Fe²⁺ και Mg. Με αυτό τον τρόπο εξισορροπείται η περίσσεια των αρνητικών φορτίων. Στο τελικό στάδιο διαπιστώθηκε μία μικρή αύξηση τετραεδρικής αντικατάστασης του Al για το Si, η οποία προκλήθηκε από την οξείδωση του Fe.

Από την άλλη πλευρά, στο αρχικό στάδιο μετατροπής του βιοτίτη σε βερμικουλίτη (Σχ. 3.7) παρατηρείται παρόμοια διαδικασία με αυτή του φλογοπίτη. Παρόλα αυτά στο τελευταίο στάδιο έγινε αντιληπτή η αύξηση του Al και Fe, αλλά και ο εμπλουτισμός και η οξείδωση του Fe σε οκταεδρικές θέσεις, η οποία είχε επιρροή στην αύξηση του ολικού θετικού φορτίου. Μάλιστα, αυξήθηκε η τετραεδρική αντικατάσταση του Al για το Si και μειώθηκε η οκταεδρική αντικατάσταση του Al για Fe και Mg.

Συνοψίζοντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η μετατροπή του μαρμαρυγία σε βερμικουλίτη προκαλεί αύξηση του θετικού φορτίου και μείωση του αρνητικού φορτίου. Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται στην τετραεδρική αντικατάσταση του Si από το Al, στην αύξηση των κατιόντων και στην οξείδωση του Fe σε οκταεδρικές θέσεις. Τέλος, για να σχηματιστεί βερμικουλίτης από βιοτίτη είναι απαραίτητη η οξείδωση του Fe, πράγμα που δεν χρειάζεται στην περίπτωση που έχουμε φλογοπίτη.



Σχήμα 3.6. Μετατροπή φλογοπίτη σε βερμικουλίτη (Song et al, 1990).



Σχήμα 3.7. Μετατροπή βιοτίτη σε βερμικουλίτη (Song et al, 1990).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1. Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, γίνεται φανερό ότι ο βερμικουλίτης είναι ένα πολύτιμο βιομηχανικό ορυκτό, με ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Συναντάται σε περιοχές όλου του κόσμου, με κυρίαρχα κοιτάσματα στην Αμερική, την Νότια Αφρική και την Κίνα. Προέρχεται συνήθως από μεταμορφωμένα και πυριγενή πετρώματα, μέσω της αλλοίωσης των μαρμαρυγιών και μία από τις σημαντικότερες ιδιότητές του είναι η διόγκωσή του σε υψηλές θερμοκρασίες. Η εξόρυξη του γίνεται κυρίως με μεθόδους ανοιχτής εκσκαφής και στη συνέχεια το κοίτασμα θρυμματίζεται και κοσκινίζεται για να απομακρυνθούν οι προσμίξεις. Έπειτα, θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, ώστε να διογκωθεί και να μετατραπεί σε ένα ελαφρύ, πορώδες υλικό. Πραγματοποιείται ο κατάλληλος ποιοτικός έλεγχος και συσκευάζεται για διάφορες βιομηχανικές και καταναλωτικές εφαρμογές.



Ο βερμικουλίτης με τον τρόπο που εξορύσσεται και χρησιμοποιείται σήμερα, σύμφωνα με τα πρωτόκολλα που ακολουθούν οι βιομηχανίες είναι ασφαλής προς χρήση. Παρόλα αυτά, πρέπει να ελέγχεται διαρκώς για να μην περιέχει ίνες αμιάντου, γι' αυτό χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή. Με την σωστή διαχείριση η παγκόσμια αγορά βερμικουλίτη θα συνεχίσει τη διαρκή ανάπτυξη της.



- April, R. H., Hluchy, M. M., and Newton, R.M. (1986) The nature of vermiculite in Adirondack soils and till: *Clays & Clay Minerals* 34, 549-556.
- Baes CF., Mesmer R.E., 1976. The hydrolysis of cations. In: J. and S. Wiley (Editors).
- Bain, D. C., Mellor, A., and Wilson, M. J. (1990) Nature and origin of an aluminous vermiculitic weathering product in acid soil from upland and catchments in Scotland: *Clay Miner.* 25, 467-475.
- BANFIELD J.F. & EGGLETON R.A. (1988) Transmission electron microscope study of biotite weathering. *Clays Clay Miner.* 36, 47-60.
- Banfield, J. F. and Eggleton, R. A. (1988) Transmission electron microscope study of biotite weathering: *Clays & Clay Minerals* 36, 47-60.
- BARSKA, S. (1972a). Vermiculite Deposits from the Sredna Gora Mountain, Bulgaria. I. Pe9matites and hyperbasites. *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, XXXIII/2, 154-178.
- BARSKA, S. (1972b). Vermiculite Deposits from the Sredna Gora Mountain, Bulgaria. 11. Vermiculite veins. *Rev. Bulg. Geol. Soc.* XXXIII/3, 297-310.
- Basset, W.A., 1963. The geology of vermiculite occurrences. *Clays Clay Miner.* 10, 61-69.
- Black, P.M.: Mineralogy of New Caledonian metamorphic rocks IV sheet silicates from Ouegoa district. *Contrib. Mineral. Petrol.* 49, 269-284 (1975).
- Boettcher, A.L. (1966) Vermiculite, hydrobiotite, and biotite in the Rainy Creek igneous complex near Libby, Montana: *Clay Minerals* 6, 283-296.
- Bradi H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, In Press.
- Brindley, G. W. and de Souza, J.V. (1975) A golden-colored, ferri-nickel chloritic mineral from Morro do Niquel, Minas Gerais, Brasil: *Clays & Clay Minerals* 23, 11-15.
- Brindley, G.W. (1966) Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites: *Clay Minerals* 6. 237-59.
- Brindley, G.W., and Brown, G., eds., 1980, *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Mineralogical Society Monograph No.5, Mineralogical Society, London, 495 pp.

- BROWN, T. J., SHAW, R. A., BIDE, T., RAYCRAFT, E. R. & WALTERS, A. S. 2013. World mineral production 2007-2011. In: National Environment Research Council (1st ed.) First ed. keyworth, Nottingham: British Geological Survey.
- BURGATH, K., and WEISER, TH.: Primary Features and Genesis of Greek Podiform Chromite Deposits. Proc. Int. Ophiolite Symp., Nicosia (1980), 675-690.
- Buurman, P., Meijer, E. L., and van Wijck, J. H. (1988) Weathering of chlorite and vermiculite in ultramafic rocks of Cabo Ortegal, Northwestern Spain: Clays & Clay Minerals 36, 263-269.
- CALLE C. DE LA, SUQUET H. & PONS C.H, (1988) Stacking order in a 14•30 Å Mg-vermiculite. Clays Clay Miner. 36, 481-490.
- CAMPOS, A., MORENO, S. & MOLINA, R. 2009. Characteristics of Vermiculite by XRD and Spectroscopic Techniques. Earth Science Resources, 13, 17.
- CHANTRET F., DESPRAIRES A., DOUILLET P., JACOB C., STEINBERG M. & TRAUTH N. (1971) Bull. gr.fr. Argiles. XXIII, 2, 141.
- Coleman, N. T., Le Roux, F. H., and Cady, K. G. (1963) Biotite-hydrobiotite-vermiculite in soils: Nature 198, 409- 410.
- CORDIER, D. J. 2010. Mineral Commodity Summaries 2010. In: INTERIOR, U. S. D. O. T. & SURVEY, U. S. G. (eds.). Washington: United States Government Printing Office.
- Couderc, P. and Douillet, Ph., 1973. Les vermiculites industrielles: exfoliation, caractéristiques minéralogiques et chimiques. Bull. Soc. Fr. Ceram., 99:51-59.
- Curtis, C. D. and Brown, P. E. (1969) The metasomatic development of zoned ultrabasic bodies in Unst, Shetland: Contrib. Mineral Petrol. 24, 275-292.
- DABITZIAS, S. and PERDIKATIS, V. (1990). Vermiculite deposits of economic interest in the Ascós area. Thessaloniki county. Bull. Geol. Soc. Greece. XXV/2, 355-367.
- DE GENNARO M. & FRANCO E. (1971) Studio preliminare sulle vulcaniti dei Monti Ernici e della Media Valle Latina. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat., Soc. Naz. Sc. Lett. Arti in Napoli, Serie 4 XXXVII, 215-242.
- DE GENNARO M. & FRANCO E. (1975) Su alcuni casi di alterazione della biotite in vermiculite. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat., Soc. Naz. Sc. Lett. Arti in Napoli, Serie 4 XLII, 1-18.

- De Kimpe, C. R., Miles, N., Kodama, H., and Dejou, J. (1987) Alteration of phlogopite to corrensite at Sharbot Lake, Ontario: *Clays & Clay Minerals* 35, 150-158.
- de la Calle, C., and Suquet, H., 1988, "Vermiculite," *Hydrous Phyllosilicates, Reviews in Mineralogy*, Vol. 19, pp. 455-496.
- de la Calle, C., Dubermat, J., Suquet, H., Pezerat, H., Gaultier, J., and Mamy, J. (1976) Crystal Structure of two-layer.
- Do Campo, M. and Nieto, F. (2005) Origin of mixedlayered (R1) muscovite-chlorite in an anchizonal slate from Puncoviscana Formation (Salta Province, Argentina). *Clay Minerals*, 40, 317-332.
- Douglas, L.A., 1977. Vermiculites. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (Editors), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, pp. 259-292.
- Doutsos, T., Kontopoulos, N. and Poulimenos, G. (1988) The Corinth-Patras rift as the initial stage of continental fragmentation behind an active island arc (Greece). *Basin Research*, 1, 177-190.
- Engstrom, G.G., and Bain, D.I., 1983, "Vermiculite as a Deposit Modifier in Coal Fired Boilers," US Patent 4,369,719, Jan. 25.
- Fordham, A. W. (1990a) Weathering of biotite into dioctahedral clay minerals: *Clay Miner.* 25, 51-63.
- Fordham, A. W. (1990b) Treatment of microanalyses of intimately mixed products of mica weathering: *Clays & Clay Minerals* 38, 179-186.
- Fordham, A. W. (1990c) Formation of trioctahedral illite from biotite in a soil profile over granite gneiss: *Clays & Clay Minerals* 38, 187-195.
- Franceschelli, M., Mellini, M., Memmi, I. and Ricci, C.A. (1986) Fine-scale chlorite-muscovite association in low-grade metapelites from Nurra (NW Sardinia), and the possible misidentification of metamorphic vermiculite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 93, 137-143.
- GHABRU S.K., MERMUT A.R. & ST. ARNAUD R.J. (1989) Layer-charge and cation-exchange characteristics of vermiculite (weathered biotite) isolated from a gray luvisol in northeastern Saskatchewan. *Clays Clay Miner.* 37, 164-172.
- Goldstein, A.G., Jr., 1946, "The Vermiculites and Their Utilization," *Quarterly*, Colorado School of Mines, Golden, Vol. 41, No. 4, 64 pp.



GRAF VON REICHENBACH H., WACHSMUTH H. & MARCKS C. (1988) Observations at the mica-vermiculite interface with HRTEM. Coll. Polym. Sci. 266, 652-656.

GRAF, H., REICHENBACH, V. & BEYER, J. 1994. Dehydration and Rehydration of Vermiculit: I. Phlogopitic MG- Vermiculite. Clay Minerals, 29, 327-340.

HARRAZ, H. Z. & HAMDY, M. M. 2010. Interstratified vermiculite-mica in the gneiss-metapelite-serpentinite rocks at Hafafit area, Southern Eastern Desert, Egypt: From metasomatism to weathering. Journal of African Earth Sciences, 58, 305-320.

Hindman, J.R., 1990, "Vermiculite Mining at Elk Gulch [Montana]," Vermiculite Technology Newsletter, Vol. 1, pp. 18-22.

Hindman, James R., 1994, Vermiculite, Industrial Minerals and Rocks.

Ildefonse P., Manceau, A., Proust, D., and Groke, M. C. T. (1986) Hydroxy-Vermiculite formed by the weathering of Fe-biotites at Salobo, Carajas, Brazil: Clays & Clay Minerals 34, 338-345.

ILDEFONSE PH. (1978) Mecanismes de l'alteration d'une roche gabbroïque du Massif du Pallet (Loire-Atlantique). These 3eme cycle, Univers. Poitiers, 142 pp.

Inoue, A. (1987) Conversion of smectite to chlorite by hydrothermal and diagenetic alterations, Hokuriku Kuroko Mineralization Area, northeast Japan: Proc. Int. Clay Conf. Denver 1985, L. G. Schultz, H. van Olphen, and F. A. Mumpton, eds., The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, 158-164.

Inoue, A. and Utada, M. (1991) Smectite to chlorite transformation in thermally metamorphosed volcanoclastic rocks in the Kamikita Area, northern Honshu, Japan: Amer. Mineral 76, 628-649.

Irwing Sax N., 1951. Handbook of dangerous materials, Reinhold, New York, 218-222, 236 pp.

J.A. KITTRICK, 1973, Clays and Clay Minerals, Vol. 21. pp. 479-488.

Jedrysek, M. O. and Hakas, S. (1990) The origin of magnesite deposits from the Polish Foseudetic Block ophiolites: Preliminary b~3C and 6~so investigations: Terra Nova. 2, 154- 159.

JUNG, D., MUSSALLAM, K., BURGATH, K., KOCKEL, F., MOHR, F., and RASCHKA, H.: Ultramafic and related rocks of Chalkidiki (northern Greece). UNESCO, Int. Symp. on Mafic and Ultramafic Complexes, Athens. 3, 196-210 (1980).

JUSTO A. (1984) Estudio Fisicoquimico y Mineralogico de Vermiculitas de Andalucia y Badajoz. Thesis. Universidad de Sevilla, 408 pp.

Justo, A. , Maqueda, C., Perez-Rodriguez, J.L. and Morillo, E. , 1989. Expansibility of some vermiculites. Appl. Clay Sci., 4: 509-519.

Kittrick, J.A. (1969a) Interlayer forces in montmorillonite and vermiculite: Soil Sci. Soc. Am. Proc. 33, 217-222.

Kittrick, J.A. (1969b) Soil minerals in the Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O system and a theory of their formation: Clays and Clay Minerals 17, 157-167.

Kittrick, J.A. (1973), Clays and Clay Minerals, Vol.21, pp. 479-488.

KOCKEL, F.- MOLLAT, H. und WALTHER, H.W. (1977): Erlauterungen zur Geologischen Karte der Chalkidiki und angrenzender Gebiete 1:100.000 (Nord-Griechenland); Hannover, Bundesanstalt fur Geowissenschaften und Rohstof.

KOMARNENI S. & ROY R. (1981) Hydrothermal transformations in candidate overpack materials and their effects on cesium and strontium sorption. Nucl. Technol. 54, 118 122.

LAGALY G. & WEISS A. (1969) Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. Proc. Int. Clay Conf. Tokyo 1, 61-80.

LAGALY G. (1982) Layer charge heterogeneity in vermiculites. Clays Clay Miner. 30, 215-222.

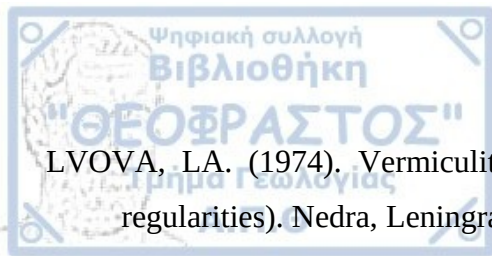
Langer, R.L., and Marlor, A.J., 1981, "Intumescent Sheet Material," US Patent 4,305,992, Dec. 15.

Lee, J.H. and Peacor, D.R. (1985) Ordered 1:1 interstratification of illite and chlorite: a transmission β and analytical electron microscopy study. Clays and Clay Minerals, 33, 463-537.

Lehman M., Zouboulis A.I., Matis K.A., 1999. Removal of metal ions from dilute aqueous solutions: a comparative study of inorganic sorbent materials. Chemosphere, 39, 6, 881-892.

Libby, S.C., 1975, "The Origin of Potassic Ultramafic Rocks in the Enoree Vermiculite District, South Carolina," PhD thesis, Pennsylvania State University, University Park, 136 pp.

Lvova, I. A. and Dyakonov, Y. C. (1973) Geological and mineralogical criteria of estimation of vermiculite raw material occurrences related to ultrabasic rocks (in Russian): Non-metallic Raw Materials in Ultramafic Rocks, Nauka, Moscow, 207-210.



LVOVA, L.A. (1974). Vermiculite deposits in the USSR (Formation types and distribution regularities). Nedra, Leningrad, 231p.

MACEWAN D.M.C. (1948) Proc. Int. Geol. Congr. Great Britain, XIII, 128.

MACKENZIE R.C. & BERGGREN G. (1970) In: Differential Thermal Analysis. (R.C. Mackenzie, editor) Academic Press, London, New York, 1.

MACKENZIE, C.R.: The Differential Thermal Investigation of Clays. Mineralogical Society, London 1957.

MARCKS C., WACHSMUTH H. & GRAF VON REICHENBACH H. (1989) Preparation of vermiculites for HRTEM. Clay Miner. 24, 23-32.

MARCOS, C., ARANGO, Y. C. & RODRIGUEZ, I. 2009. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. Applied Clay Science, 42, 368-378.

Maresch, W.V., Massonne, H.J. and Czank, M. (1985) Ordered and disordered chlorite/biotite interstratification as alteration products of chlorite. Neues Jahrbuch fur Mineralogie Abhandlungen, 152, 79-100.

Mathieson, A. McL., and Walker, G.F., 1954, "Crystal Structure of Magnesium-Vermiculite," American Mineralogist, Vol. 39, pp. 231-255.

Mellini, M., Nieto, F., Alvarez, F. and Gomez-Pugnaire, M.T. (1991) Mica-chlorite intermixing and altered chlorite from the Nevado-Fila'bride micaschists, southern Spain. European Journal of Mineralogy, 3, 27-38.

Meunier, A. and Velde, B. (1979) Biotite weathering in granites of western France: in Proc. Int. Clay Conf., Oxford, 1978, M. M. Mortland and V. C. Farmer, eds., Elsevier, Amsterdam, 405-415.

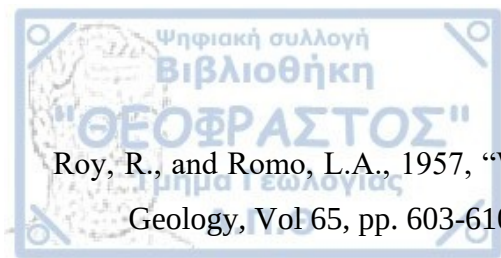
Midgley, H.G. and Midgley, C.M., 1960. The mineralogy of some commercial vermiculites. Clay Miner. Bull., 4(23): 142-150.

Nagasawa, K., Brown, G., and Newman, A. C. D. (1974) Artificial alteration of biotite into a 14A-layer silicate with hydroxy-aluminium interlayers: Clays & Clay Minerals 22, 241-252.

Nelson, S.G., 1988, "Toxic Gas Absorbent and Processes for Making Same." US Patent 4,721,582, Jan. 26.

Newman, A.C.D. and Brown, G. (1966) Chemical changes during the alteration of micas: Clay Minerals 6, 297-310.

- NEWMAN A.C.D. & BROWN G. (1987) The chemical constitution of clays. Pp. 1-128 in: Chemistry of Clays and Clay Minerals (A.C.D. Newman, editor). Mineralogical Society, London.
- Nicot, E. (1981) Les phyllosilicates des terrains precambriens du Nord-Ouest du Montana (USA) dans la transition anchizone - epizone. Bulletin de Mineralogie, 104, 615-624.
- NPI, N. P. I. 1999. Emission estimation technique manual for mining and processing of non-metallic minerals. Australia: National Pollutant Inventory.
- O' Day P.A., Parks G.A., Brown G.E., 1994. Molecular structure and binding sites of Co(II) surface complex on kaolinite from X-ray Adsorption Spectroscopy. Clays Clay Miner. 42, 337-355.
- OBUT, A. & GIRGIN, I. 2002. Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. Minerals Engineering, 15, 683-687.
- Philip R. Strand, 1975, Vermiculite, Industrial Minerals and Rocks.
- Proust, D., Eymery, J. P., and Beaufort, D. (1986) Supergene vermiculitization of a magnesian chlorite: Iron and magnesium removal processes: Clays & Clay Minerals 34, 572-580.
- Rathossi, C. (2005) Ancient ceramics from NW Peloponnese and the provenance of their raw materials: a petrographic, mineralogical, geochemical and archaeometric approach. PhD thesis, University of Patras, Greece.
- REEVES, G. M., SIMS, I. & CRIPPS, J. C. (eds.) 2006. Clay materials used in construction, Trowbridge: Cromell Press.
- Rhoades, J. D. and Coleman, N.T. (1967) Interstratification in vermiculite and biotite produced by potassium sorption: I. Evaluation by X-ray diffraction pattern inspection: Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 31, 366-372.
- Rich, C. I. (1968) Hydroxy interlayers in expansible layer silicates: Clays & Clay Minerals 16, 15-30.
- Ross, G.J. (1975) Experimental alteration of chlorites into vermiculites by chemical oxidation: Nature 255: 5504, 133-134.
- Ross, G.J., C. Wang, A.I. Ozkan, and H.W. Rees 1982. Weathering of chlorite and mica in a New Brunswick Podzol developed on till derived from chlorite-mica schist. Geo-derma. 27: 255-267.



Roy, R., and Romo, L.A., 1957, "Weathering Studies. 1. New Data on Vermiculite," Journal of Geology, Vol 65, pp. 603-610.

Ruiz Cruz, M.D. (1999) New data for metamorphic vermiculite. European Journal of Mineralogy, 11, 533-548.

Ruiz Cruz, M.D. (2001) Mixed-layer mica-chlorite in very low-grade metaclastites from the Mala'guide Complex (Betic Cordilleras, Spain). Clay Minerals, 36, 307-324.

Ruiz Cruz, M.D. (2003) Two stages of 'Metamorphic vermiculite' growth in schists from the Mala'guide guide Complex, Betic Cordillera, Spain. The Canadian Mineralogist, 41, 1397-1412.

Ruiz Cruz, M.D. and Nieto, J.M. (2006) Chemical and structural evolution of 'metamorphic vermiculite' in metaclastic rocks of the Betic Cordillera, Malaga, Spain; a synthesis. The Canadian Mineralogist, 44, 249-265.

Ruiz Cruz, M.D., Puga, E., Aguirre, L., Vergara, M. and Morata, D. (2002) Vermiculite-like minerals in lowgrade metasediments from the Coastal Range of central Chile. Clay Minerals, 37, 221-234.

Scheidegger A.M., Lamble G.M., Sparks D.L., 1996. Investigation of Ni sorption on pyrophyllite: An XAFS study. Environ. Sci. Technol. 30, 548-554.

Shimoda, S. (1970) An expandable chlorite-like mineral from the Hanaoka Mine, Akita Prefecture, Japan: Clay Miner., 8, 352-359.

SKARPELIS, N. and DABITZIAS, S. (1987). The chrysotile asbestos deposits at Zidani, Northern Greece. Ophioliti, 12/2, 403-410.

SMYKATZ, KLOSS, W.: Differential Thermal Analysis. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974.

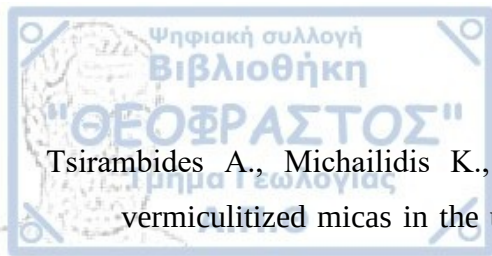
Song, Y., Kwon, I. S., and Moon, H. S. (1990) Mineralogy of vermiculite occurring in the Cheongyang area: J. Miner. Soc. Korea 3, 60 (in Korean).

STEFANOV, D.D.: Crystallochemistry and Genesis of Vermiculites of Bulgaria. Geologica Balcania (in Print).

Stumm W., 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface, Wiley, New York.

TANNER, A. O. 2013. 2011 Minerals Yearbook: Vermiculite. In: U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR; & U.S. GEOLOGICAL SURVEY (ed.). U.S. Geological Survey.

TODOR, N.D.: Thermal Analysis of Minerals. Abacus Press 1976.



Tsirambides A., Michailidis K., 1999. An X-ray, EPMA, and oxygen isotope study of vermiculitized micas in the ultramafic rocks at Askos, Macedonia, Greece. Applied Clay Science 14,121-140.

Tsoflias, P. (1980) Geological map of Greece, Patras sheet scale 1:50.000. Institute of Geology and Mineral Exploration, Athens.

Vaplon, G.G., Erickson, E., and Young, J.I., 1978, "Concentration of plate-shaped minerals," US Patent 4,102,502, Jul 25

Velde, B. (1978) High temperature or metamorphic vermiculite. Contributions to Mineralogy and Petrology, 66, 319-323.

WACKERMANN J.M. (1975) L'alteration des massifs cristallins basiques en zone tropicale semi-humide. Etude mineralogique et geochemique des arches du Senegal oriental. Consequences pour la cartographie et la prospection. These, Univ. Strasbourg, 373 pp.

WALKER G.F. (1950) Miner. Mag. 29, 72.

Zelilidis, A., Koukouvelas, I. and Doutsos, T. (1988) Neogene paleostress changes behind the forearc fold belt in the Patraikos Gulf area, Western Greece. Neues Jahrbuch fur Geologie und Palaeontology Monatshefte, 311325.

ZHELYASKOVA-PANAYOTOVA, H. (1989a). Serpentinized ultrabasites. In: Raw materials in Bulgaria, II. Endogenetical industrial minerals and rocks. Technica, Sofia, 7-41.

ZHELYASKOVA-PANAYOTOVA, M. (1989b). Vermiculite deposits in Bulgaria. In: Bul. Shkencave Gjelog., Tirana, 4,323-327.

ZHELYASKOVA-PANAYOTOVA, M. (1989c:). The Balkan peninsula A new vermiculite bearing Province. Compt. Rendus Academic Bulgare des Sciences. 42/11, 75-78.

ZHELYASKOVA-PANAYOTOVA, M., LASKOU, M., ECONOMOU-ELIOPOULOS, H. And STEFANOV, D. (1992). Vermiculite occurrences from the Vavdos and Gerakini areas of the W. Chalkidiki peninsula, Greece. Chem. Erde 52: 41-48.

ZHELYASKOVA-PANAYOTOVA, M.: The Balkan Peninsula – a New Vermiculite Bearing Province. Compt. rendus de l' Academic Bulgare des Sciences 42 (1989) 11, 75-78.

Ελληνική Βιβλιογραφία



ΚΟΥΤΚΟΥΛΗΣ Χ. – ΝΤΑΜΠΙΤΖΙΑΣ Σ. και ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ Χ. (1989). Γεωλογική μελέτη (προέλευση) των μεμονωμένων σερπεντινιτικών μαζών της Σερβομακεδονικής μάζας και η κοιτασματολογική τους σημασία. (Εκθεση στο Ι.Γ.Μ.Ε.-Δεύτερο μέρος)